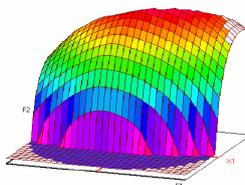




Année Universitaire : 2013-2014



Master Sciences et Techniques CAC Agiq
**Chimométrie et Analyse Chimique : Application à la gestion industrielle
de la qualité**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

**Développement et validation de deux méthodes de mise en
solution du cobalt**

Présenté par:

Bassou Fairouz

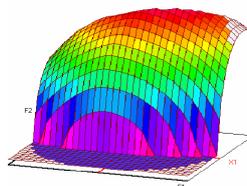
Encadré par:

- Mr BOUIROUKOUTEN El Houssein MANAGEM
- Mr KANDRI RODI Youssef FST Fès

Soutenu Le 16 Juin 2014 devant le jury composé de:

- Pr. A. KANDRI RODI
- Pr. Y. KANDRI RODI
- Pr. A. BENTAMA

Stage effectué à : MANAGEM



Master ST CAC Agiq

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Nom et prénom: BASSOU Fairouz

Année Universitaire : 2013/2014

Titre: Développement et validation d'une méthode de mise en solution du cobalt

Résumé

En vue de l'obtention de mon diplôme de Master spécialisé en Chimométrie et Analyse Chimique : Application à la gestion industrielle de la qualité, à la FST de Fès. j'ai effectué mon projet de fin d'études a Groupe MANAGEM.

Ce projet s'inscrit dans le cadre de développement et validation d'une méthode de mise en solution du cobalt dans le tout venant grillé.

Pour une réalisation optimale, une démarche bien réfléchi a été suivi. Dans un premier temps, nous avons étudié plusieurs méthodes de mise en solution, pour passer par la suite à une étude statistique pour étudier l'influence de certains paramètres. Enfin validation des protocoles choisis.

Mots clés: 5 mots au maximum

Mise en solution – Cobalt –Exactitude –Etude statistique-Méthode.



Dédicace

A nos très chers parents,

On ne peut laisser passer cette occasion qui nous est offerte sans s'adresser aux personnes les plus importants de notre existence, pour tous les sacrifices qu'ils ont faits tout au long de ces années pour que nous aboutissions à ce résultat.

A nos frères et sœurs,

Nous les souhaitons, une vie pleine de succès avec beaucoup de bonheur.

A nos Enseignants,

Qui nous ont dirigés vers le chemin de succès par leur compréhension et leur conseil. Veuillez trouver dans ce travail l'expression de nos profondes reconnaissances et notre grande estime.

A tous nos amis,

Pour les magnifiques moments qu'on a partagé ensemble tout au long des ces années.

A tous ceux qui nous aiment et que nous aimons,

Veuillez trouver ici, la preuve de notre gratitude pour votre amour et votre perpétuel soutien.

Remerciement

Au terme de ce travail, j'adresse mes sincères remerciements à **Mr Ismail AKALAY**, directeur général de la branche cobalt et spécialités au sein du groupe MANAGEM, ainsi que **Mr Abderrahmane KADDAMI**, directeur du centre de recherche REMINEX, de m'avoir accordé l'opportunité de passer mon projet de fin d'étude dans de meilleures conditions.



Je tiens à remercier tout particulièrement et à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes suivantes, pour l'expérience enrichissante et pleine d'intérêt qu'elles m'ont fait vivre durant le stage :

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **Mr Abdelmalk BOUSSETTA**, directeur adjoint centre de recherche Reminex, pour son accueil et la confiance qu'il m'a accordée dès mon arrivée à l'entreprise, pour l'aide et les conseils qu'il m'a apportés lors des différents suivis.

Je tiens à présenter mes précieux remerciements à mon encadrant **Mr Youssef KANDRI**, professeur à la Faculté des sciences et techniques de Fès "FST" Département chimie, pour son aide, son orientation, son soutien et sa participation au cheminement de ce rapport.

Je teins aussi à remercier mon encadrant, **Mr El Houssain BOUIROUKOUTEN**, chef de laboratoire CTT, d'avoir suivi l'évolution de ce travail, pour son intérêt, son aide, sa grande compréhension et son soutien, sans oublier sa participation au cheminement de ce rapport.

Je tiens aussi à remercier les membres de jury **Mme A.KANDRI RODI** et **Mr A.BENTAMA** professeures à la FST de Fès, de bien vouloir acceptée de juger ce travail et pour leur assistance.

Mes remerciements vont également à **Mr El Mustapha HADRAMI**, responsable du Master "chimométrie et analyse chimique: Application à la gestion industrielle de la qualité" pour son suivi permanent du déroulement de nos stages.

J'exprime tout ma sympathie à **Mr MAGIDI Mly Ahmed**, **Mr BENADDI Abdelazziz**, **Mr BAALLAL Abdelhak**, ainsi à toute l'équipe du Laboratoire CTT pour leur aide scientifique, morale ou matérielle dont le contact quotidien fut un enrichissement profond.

Finalement, pour tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail, trouvent ici l'expression de mes sentiments les plus respectueux.



Liste des Tableaux

Tableau 1 : Les cinq unités de productions à CTT-GUEMASSA [3]	10
Tableau 2 : Répartition des laboratoires constituant les deux départements de REMINEX11	
Tableau 3 : Les propriétés physiques des principaux composés minéraux du cobalt [6].....	20
Tableau 4 : Description des différentes Méthodes par voie sèche	26
Tableau 5 : Les différentes phases du Concentré. Cobalt	45
Tableau 6 : Les différentes phases du Tout venant .Grillé	47
Tableau 7 : Description des différentes étapes de la 1 ^{ère} méthode.....	50
Tableau 8 : Description des différentes étapes de la 2 ^{ème} méthode	50
Tableau 9 : Description des différentes étapes de la 3 ^{ème} méthode	51
Tableau 10 : Description des différentes étapes de la 4 ^{ème} Méthode	51
Tableau 11 : Résultats des analyses de la mise en solution des échantillons par L'EAU Régale.....	53
Tableau 12 : Résultats des Analyses de la mise en solution des échantillons par différentes méthodes	54
Tableau 13 : Les Résultats d'analyse des différents échantillons par granulométrie-laser	56
Tableau 14 : Résultats des analyses du TV. Grillé par différentes méthodes avec variation de temps du broyage.....	57
Tableau 15 : Résultats des analyses du Stérile par différentes méthodes avec variation de temps du broyage	58
Tableau 16 : Résultats des analyses du Concentré. Cobalt par différentes méthodes avec variation de temps du broyage.	58
Tableau 17 : Résultats du test de normalité	60
Tableau 18 : Résultats "test cochron"	60
Tableau 19 : Les différents paramètres analytiques de l'AAS [12]	64
Tableau 20 : Résultats des analyses du Cobalt dans le Tv. Grillé par la 1 ^{ère} méthode,	64
Tableau 21 : Résultats "test cochron"	65
Tableau 22 : Descriptif des résultats obtenus par les différents paramètres analytiques.....	66
Tableau 23 : Le tableau de l'analyse des variances.	66
Tableau 24 : Résultats des analyses de Cobalt dans le Tv. Grillé, "Méthode1" (Avec dilution 2%).....	67
Tableau 25 : Résultat test "Grubbs simple"	67
Tableau 26 : Résultat "test cochron"	68
Tableau 27 : Résultats des analyses de Cobalt dans le Tv. Grillé "Méthode2", (Avec dilution 2%) ..	70
Tableau 28 : Résultat test "Grubbs simple"	70



Liste des Figures

Figure 1 : Les filières Opérationnelles du groupe MANAGEM au Maroc	13
Figure 2 : Localisation de la mine de BOUAZZER	15
Figure 3 : Schéma représentatif d'une cellule d'électrolyse (vue de haut).....	18
Figure 4 : principe de la spectrophotométrie d'Absorption ATOMIQUE	27
Figure 5 : Image des notions de justesse et de fidélité.....	43
Figure 6 : Diagramme de diffraction des rayons X du Concentré. Cobalt	45
Figure 7 : Diagramme de diffraction des rayons X du Tout venant. Grillé.....	47
Figure 9 : Test de Normalité par Minitab "méthode-240.7"	64
Figure 10 : Test de Normalité par Minitab "méthode-346.6"	65
Figure 11 : Test de Normalité par Minitab "méthode-347.4"	65

Liste des Abréviations

CTT	: Compagnie de Tifnout Tighanimine.
SNI	: Société nationale d'investissement.
CMG	: Compagnie Minière Guemassa.
R&D	: Recherche et développement.
ICP	: Inductive coupled plasma.
SAA	: Spectrométrie d'absorption atomique.
Hydro	: Hydrométallurgie.
COFRAC	: Comité français d'accréditation.



Introduction Générale

Le cobalt a une importance économique remarquable à l'échelle mondiale par son utilisation dans l'élaboration des matériaux à haute performance (bonne résistance au température, à l'abrasion, à l'usure, à la corrosion, bonne limite d'élasticité). De même ses dérivés sont utilisés dans:

- ✚ les appareillages électroniques,
- ✚ les industries chimiques (catalyseurs, fabrication synthétique de l'essence..),
- ✚ la fabrication des matériaux magnétiques.

La production du cobalt se fait souvent par des procédés hydro-métallurgiques ou la dernière étape de la récupération est généralement l'électrolyse, dans le but de savoir la teneur en cobalt du tout-venant grillé avant le traitement, l'objectif de ce sujet s'inscrit dans cette optique et consiste à revoir la méthode de mise en solution utilisée pour le minerai BOUAZZER en vue d'en améliorer cette mise en solution.

La réalisation de cette analyse chimique, devenue très rapide avec les progrès de L'instrumentation analytique, par contre *la mise en solution* n'a pas bénéficié des progrès aussi spectaculaires que l'analyse Chimique proprement dite. Vu que les résultats des analyses sont d'une importance majeure, elle a cependant son importance car elle permet d'obtenir un milieu vraiment homogène compatible avec les méthodes analytiques actuelles. Des progrès très significatifs ont été obtenus pour la rendre plus rapide, mais la variété des matériaux est telle que cette étape est encore suffisamment complexe pour que certains essayent de s'en affranchir.

Le présent travail a été effectué au sein du laboratoire CTT (Compagnie de Tifnout Tiranimine) et au centre de Recherche REMINEX, qui sont des filiales du groupe minier MANAGEM, groupe opérant dans l'exploitation minière et hydro-métallurgique et présent au Maroc et à l'international.



Ce Rapport est structuré en cinq chapitres:

Après une introduction générale, Le *premier chapitre* est consacré à une présentation de l'organisme d'accueil, à savoir le Groupe MANAGEM et précisément ses deux entités: CTT et le Centre de recherche REMENIX.

Le *deuxième chapitre*, est dédié à la description du procédé de traitement du minerai BOUAZZAR.

Le *troisième chapitre* est consacré à une étude bibliographique.

Le *quatrième chapitre* est consacré à la présentation des résultats des essais effectués et leur interprétation. Enfin, une conclusion générale.



Chapitre I: Présentation de l'organisme d'accueil

I- MANAGEM au sein de la SNI



MANAGEM, groupe industriel à vocation minière, développe depuis plus de 80 ans ses activités au Maroc et à l'international. Opérant dans la valorisation des substances minérales, **MANAGEM** démontre chaque jour son expertise dans chacune de ses activités. [1]

Deux métiers caractérisent l'activité de **MANAGEM** :

Exploitation minière :

Cette activité comprend l'extraction, la concentration et la commercialisation de différents minerais. **MANAGEM**, exploite plusieurs gisements et des produits concentrés aussi variés tel que le *cobalt*, *Zinc*, *Plomb*, *Cuivre* et *Fluorine* et les métaux précieux à savoir *l'Or* et *l'Argent*. Le développement minier de **MANAGEM** se poursuit à travers plusieurs projets au Maroc et à l'international notamment en Afrique [2].

L'hydrométallurgie :

MANAGEM s'est spécialisé dans le traitement de matières complexes et dans la production de *cathodes de cobalt*, *Oxyde de Zinc*, *le sulfate de cuivre*, *sulfate de nickel* et *trioxyde d'arsenic*. Le groupe s'appuie sur ses équipes du centre de recherche et de l'ingénierie pour poursuivre son développement dans ce métier.

Pour assurer les performances et le développement de ces deux activités, **MANAGEM** s'appuie sur ses entreprises de services spécialisées dans l'exploration, la recherche et développement, l'ingénierie, les sondages et les travaux miniers [2].

II-Présentation de la CTT (Compagnie de Tifnout Tighanimine) :

La (CTT) Implanté à Guemassa à proximité immédiate de la (CMG) et à 35 Km du Sud-Ouest de Marrakech allant à Amizmiz, CTT Bou Azzer est l'une des plus anciennes mines de **MANAGEM**.

La CTT Guemassa gère le complexe hydro métallurgique de **MANAGEM**, elle est constituée d'une unité de grillage et de plusieurs unités hydro métallurgiques pour la production de *Cathodes de Cobalt*, *Sulfure de Nickel*, *Anhydride d'arsenic*, *Sulfate de cuivre* et *d'Oxyde de zinc* [3].



La CTT-GUEMASSA dispose de cinq unités de productions, celles-ci sont :

L'hydro 1	<ul style="list-style-type: none">Dédié à la production de cathodes du cobalt à partir d'anciens rejets de la mine BOUAZZER, située au sud d'Ouarzazate. Cette unité est remplacée actuellement par une nouvelle unité dédiée à la production de l'oxyde du cobalt.
L'unité de grillage	<ul style="list-style-type: none">Produit le trioxyde d'arsenic et le concentré du cobalt grillé qui alimente l'usine Hydro2.
L'hydro 2	<ul style="list-style-type: none">Démarré afin d'augmenter la capacité de production des <i>cathodes de cobalt</i>. Elle a permis de multiplier par cinq la production globale à partir du <i>concentré du cobalt grillé</i> provenant de l'unité de grillage. Cette structure contient l'unité de nickel.
L'unité cuivre sommital	<ul style="list-style-type: none">Cette unité produit des cristaux de <i>sulfate de cuivre</i> à partir d'un minerai riche en cuivre extrait de la mine de Hajjar, Située sur le site de Guemassa.Actuellement cette unité traite les hydroxydes du cobalt de BOUAZZER et contribue à la production de l'unité Hydro2.
L'unité calamine	<ul style="list-style-type: none">Cette unité produit <i>l'oxyde de zinc</i> de très haute pureté à partir des concentrés riches en zinc acheminés depuis des carrières situées dans la région d'errachidia, ainsi que d'autres provenances de la région de Taza.
L'unité CIL	<ul style="list-style-type: none">Cette usine est dédiée à la production du charbon chargé en or. Le minerai traité est constitué des rejets de l'unité Hydro2 ainsi que des minerais acheminés de Bleida.

Tableau 1 : Les cinq unités de productions à CTT-GUEMASSA [3]

III- Présentation de REMINEX :

Le centre de recherche REMINEX, Créé en 1990, dispose un savoir-faire dans la découverte et la mise en valeur de gisements miniers, la mise au point des procédés de traitement, les études techniques et économiques, l'ingénierie et la maîtrise d'œuvre des projets miniers et industriels [2].

Le centre de recherche dispose de plusieurs laboratoires :

Recherche et développement :	Analyse et caractérisation :
-------------------------------------	-------------------------------------



<ul style="list-style-type: none">• -Laboratoire hydrométallurgie.• -Laboratoire bio-hydrométallurgie.• -Laboratoire électrochimie.• -Laboratoire minéralurgie.• -Laboratoire microbiologie.	<ul style="list-style-type: none">• Laboratoire SAA.• Laboratoire ICP.• Laboratoire de caractérisation minéralurgique.• Diffraction des rayons X, microscopie Electronique à balayage MEB.• Laboratoire des eaux.• Chromatographie, fluorescence X.• Laboratoire de caractérisations physico-chimiques.
--	---

Tableau 2 : Répartition des laboratoires constituant les deux départements de REMINEX [2]



REMINEX est organisé autour de 3 entités :

✚ **REMINEX Exploration :**



- *REMINEX Exploration* prend en charge les travaux de géologie appliqués et ceux de recherche minière sur les projets au Maroc comme à l'international.

✚ **Le Centre de Recherche REMINEX :**



- *Le Centre de Recherche REMINEX* Dispose des laboratoires équipés d'installations à la pointe de la technologie pour effectuer des analyses et essais physico-chimiques. Ainsi qu'une usine pilote de grande capacité pour les essais à taille semi-industrielle.
- Toutes les prestations du centre de recherche sont certifiées suivant la norme 'ISO 9001' version 2000. Les analyses sont accréditées selon la norme 17025 auprès du COFRAC.

✚ **REMINEX Ingénierie :**



- *REMINEX Ingénierie* est une société d'ingénierie et de management de projets, Met à la disposition de ses clients ,au Maroc et à l'étranger, une gamme complète de services d'ingénierie, de gestion de projet, de conseil et d'assistance technique dans les domaines miniers, hydro métallurgiques et industriels.
- Les services de «REMINEX ingénierie» couvrent toutes les phases de développement d'un projet, depuis les études de faisabilité jusqu'à la mise en service des installations. Elle a réalisé tous les projets de développement miniers et hydro-métallurgiques du groupe MANAGEM.



IV- Présentation de diverses filières de MANAGEM :

✚ *Les filiales opérationnelles du groupe :*

Les filières opérationnelles du groupe MANAGEM est présenté dans la Figure1.



Figure 1 : Les filières Opérationnelles du groupe MANAGEM au Maroc [3]

CMG :

La **Compagnie Minière de Guemassa (CMG)**, exploite le gisement polymétallique de Hajjar, à 30 km de Marrakech .elle produit des concentrés de **zinc, de plomb et de cuivre**.

Depuis juillet 2004, CMG a mis en exploitation le gisement polymétallique de draa Sfar, à 15 Km de Marrakech, pour renforcer et soutenir la production du site de Hajjar.

SMI :

La Société Métallurgique d'Imiter (SMI) exploite le gisement métallique d'argent d'Imiter, situé à 150 Km à l'Est d'Ouarzazate .Elle produit des lingots d'argent métal d'une pureté de 99.5%.

SAMINE :

La Société Anonyme d'Entreprises Minières (SAMINE), exploite le gisement d'El Hamman situé à 80 Km de Meknès. Elle est parmi les premières entreprises minières productrices de fluorine dans le monde.

AGM :

Akka Gold Mining (AGM) Située à 280 Km au Sud-Est d'Agadir, extrait de l'Or métal du gisement aurifère d'Iourin depuis.

✚ *Les filiales spécialisées dans les services :*

TECHSUB :

La société de services TECHSUB gère deux activités principales :

- Les **sondages**, pour lesquels elle dispose de moyens nécessaires à la reconnaissance géologique et géotechnique des terrains ;



- Les **travaux souterrains**, pour lesquels elle développe de nouvelles technologies de creusement fiables et adaptées à tous les types de sols.

[REMINEX](#)

Chapitre II: Description du procédé de traitement du minerai BOU-ZZER

I- La mine de BOUAZZER

La mine de BOUAZZER est située dans la partie centrale de l'Anti-Atlas Marocain à 120 Km au Sud-Est de Ouarzazate. Elle est caractérisée par sa constitution de plusieurs gisements indépendants se répartissant sur une zone d'environ cinquante kilomètres de long. Chaque gisement a des caractéristiques qui lui sont propres. La figure 2 présente la localisation de la mine de BOUAZZER [4]

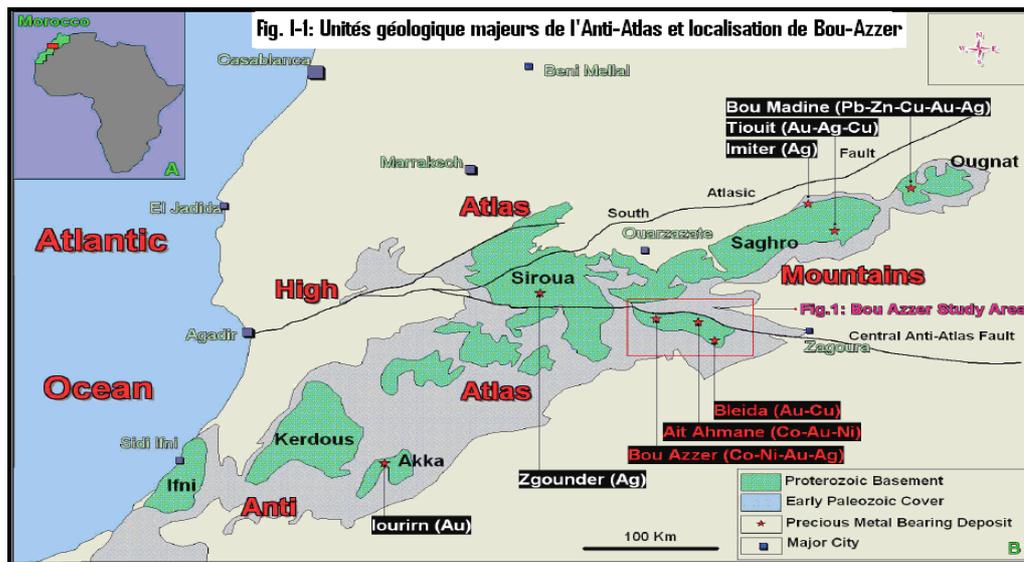


Figure 2 : Localisation de la mine de BOUAZZER [4]

II- Description du procédé de traitement de l'usine «Hydro2»

Le traitement hydro métallurgique est un procédé de traitement des métaux par voie liquide. Il consiste à mettre en solution les différents métaux contenus dans un minerai afin de les séparer pour les valoriser.

Elle comprend principalement les étapes suivantes :

1-Prétraitement

Cette opération consiste à conditionner le métal sous une forme plus lixiviable. Divers types de prétraitement sont effectués :

Grillage

Le procédé de **Grillage** a été mise au point pour être adapté au minerai d'arséniates de cobalt provenant de **Bou-Azzer**. Il permet:

- Diminution la quantité d'Arsenic jusqu'à 15 % du tout-venant;



- Désulfuration du minerai par la formation d'oxydes. Les minerais sulfurés tels que la blende (ZnS) et la galène (PbS) sont grillés pour former des oxydes et du dioxyde de soufre (SO₂) qui sera transformé en acide sulfurique employé, comme agent de lixiviation.

Préparation mécanique

La **préparation mécanique** «Broyage» consiste à réduire la granulométrie du tout-venant afin de faciliter la lixiviation.



2-Lixiviation

Elle consiste à mettre en solution, sous forme ionique, le ou les métaux recherchés. Ce protocole consiste à faire une attaque directe du tout venant avec le H_2SO_4 .

3-Purification

La purification consiste en une séparation des éléments gênants de la solution mère issue de la lixiviation, vue que La solution contient des impuretés qui peuvent perturber ou nuire l'élaboration du métal ou sa pureté.

4-Extraction-Déextraction.

La solution finalement obtenue après élimination des impuretés (Fe, As, Cu) est riche en Co, mais contient aussi du Ni et du Zn., subit une séparation par extraction liquide-liquide par utilisation du Cyanex, un solvant organique, qui entre à contre-courant avec la phase aqueuse à pH=5 en 4 étages en permettant ainsi au solvant de se charger en Cobalt.

Scrubbing : c'est le lavage du solvant avec une solution riche en Cobalt pour qu'il relâche toutes les autres impuretés : Ni^{2+} , Zn^{2+} .

Dés-extraction : consiste à libérer le Cobalt, par l'intermédiaire d'une solution acide épuisée de l'électrolyse.

5-Unité d'électrolyse

C'est la dernière étape du traitement hydro-métallurgique. Le circuit de l'électrolyse dispose de 20 cellules identiques comportant chacune 16 cathodes en inox de surface actif $S= 1,05 - 1,1 m^2 * 2$, et 17 anodes en plomb alimentées en série par un courant variant entre 7500 – 9600A avec une ddp=6V. La capacité unitaire d'une cellule est de $8,22 m^3$.

Le débit d'alimentation en solution est de $2 m^3/H$, le soutirage de la solution épuisée est de $0,91 m^3/h$ et $1 m^3/H$ pour le débordement.

Le cobalt après dépôt, est décollé depuis les cathodes d'inox, cisaillé et mis en fûts, comme un produit fini de haute pureté (99,98 %), pour être expédié à l'étranger.

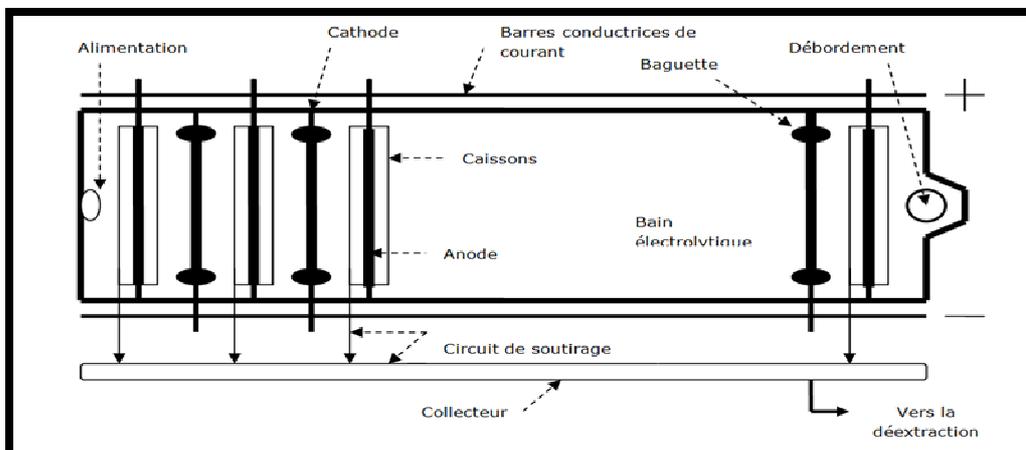




Figure 3 : Schéma représentatif d'une cellule d'électrolyse (vue de haut)



Chapitre III : Recherche Bibliographique

I-Généralités Sur le Cobalt

1-Historique



Le cobalt a été découvert et isolé en 1735 par le chimiste suédois George Brandt dans un minerai que les mineurs de Saxe ne savaient pas traiter le croyant ensorcelé, ils l'avaient appelé Kobald signifiant « esprit mauvais ». Ce n'est qu'en 1739 qu'il fut identifié en tant qu'élément chimique [5].

Le cobalt représente environ 0,001 à 0,002 % de la croûte terrestre. Il est le 30^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre.

Il appartient à la famille IX de la classification périodique des éléments chimiques et à la «série de transition» qui réunit le fer, le cobalt et le nickel, éléments qui montrent des analogies certaines dans leurs propriétés physiques et chimiques.

Les minerais du cobalt sont très nombreux et de natures différentes. On le trouve seul, sous forme d'oxydes, de carbonates, de sulfures, d'arséniures, d'arséniures de soufre ou associé au cuivre ou au nickel. Il peut être seul ou associé au nickel, l'argent au plomb, au cuivre ou fer.

Les principaux minerais sont la cobaltite (CoS_2 , CoAs_2), la smaltite (CoAs_2) et la linnéite(Co_3S_4) [5].

3-Producteurs

Le cobalt se trouve en quantités exploitables dans plusieurs pays dont 18 sont actuellement producteurs: Australie, Botswana, Brésil, Belgique, Canada, Chine, Cuba, France, Finlande, Japon, Maroc, Nouvelle Calédonie, Norvège, Russie, Afrique du sud, Ouganda, RDC et Zambie [5].

4-Propriétés Physiques

Le cobalt, de symbole chimique Co, de numéro atomique $Z = 27$ et de masse atomique $M = 58,933 \text{ g.mol}^{-1}$, dont la densité est 8,9 est un métal de couleur blanc grisâtre à la température ordinaire, il est cristallisé dans le système hexagonal, alors qu'au dessus de 425°C , il est cristallisé dans le système cubique à faces centrées. Il fond à 1495°C et bout vers 2900°C .



A la température ordinaire, il est cristallisé dans le système hexagonal, alors qu'au dessus de 425°C, il est cristallisé dans le système cubique à faces centrées [6].

Les propriétés physiques des principaux composés minéraux du cobalt sont reprises dans le tableau suivant :

Nom	N° CAS	M _{mol}	Solubilités	T _{fusion}	T _{éb à la pres. atm.}	D ₄ ²⁰	Aspect
Co	7440-48-4	58,93	Insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels	1 495 °C	2 900 °C	8,9	Poudre cristalline grise, sans odeur
CoSO ₄ ⁽¹⁾	10124-43-3	155	Soluble dans l'eau (36,2 g/100 ml à 20 °C)	735 °C (décomposition)		3,71	Cristaux rose à bleu pâle, sans odeur
CoSO ₄ , 7 H ₂ O	10026-24-1	281,1	Soluble dans l'eau (60,4 g/100 ml à 3 °C), le méthanol	96,8 °C	420 °C perd 7 H ₂ O	1,95	Cristaux rouge
CoO	1307-96-6	74,93	Insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels, soluble dans les acides forts	1 935 °C		6,45	Cristaux brun-vert à gris
CoS	1317-42-6	91	Insoluble dans l'eau, peu soluble dans les acides forts	> 1 116 °C		5,45	Cristaux bleu-argenté à gris
CoCl ₂ ⁽²⁾	7646-79-9	129,84	Soluble dans l'eau (45g/100 ml à 7 °C), l'éthanol, le méthanol, l'acétone	735 °C	1 049 °C	3,36	Cristaux bleu pâle, d'odeur légèrement piquante, hygroscopiques
CoCl ₂ , 6 H ₂ O	7791-13-1	237,93	Très soluble dans l'eau (76,7 g/100 ml à 0 °C), l'éthanol, soluble dans l'acétone	86 °C	110 °C perd 6H ₂ O	1,92	Cristaux rose à grenat
CoF ₂ ⁽³⁾	10026-17-2	96,94	Peu soluble dans l'eau, insoluble dans les solvants organiques usuels	1100-1200 °C	1 400 °C	4,45	Cristaux rose
CoCO ₃ ⁽⁴⁾	513-79-1	118,94	Pratiquement insoluble dans l'eau, soluble dans les acides minéraux	Décomposition entre 427 °C et 477 °C		4,13	Cristaux rose clair
Co(NO ₃) ₂ ⁽⁵⁾	10141-05-6	182,96	Très peu soluble dans l'acide nitrique	Décomposition vers 100-105 °C		2,49	Cristaux rose pâle
Co(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O	10026-22-9	291,04	Très soluble dans l'eau (133,8 g/100 ml à 0 °C), soluble dans l'éthanol et l'acétone	55-56 °C	55 °C perd 3 H ₂ O	1,87	Cristaux rose

Tableau 3 : Les propriétés physiques des principaux composés minéraux du cobalt [6]

5-Propriétés chimiques

A température ordinaire, le cobalt est un produit très stable, pratiquement inoxydable. Il s'oxyde néanmoins en présence d'air sec ou humide à des températures supérieures à 300°C.

Le cobalt est fortement corrodé par l'acide fluorhydrique concentré ou dilué ainsi que par l'acide ortho phosphorique dilué.

De nombreux métaux (Fe, Ni, Cr, Cu...) donnent des alliages avec le cobalt fondu [6].

6-Utilisations

Le cobalt et ses composés minéraux ont diverses applications industrielles :

- ✓ Fabrication de nombreux alliages (aéronautique, électronique, aimants, prothèses...);
- ✓ Fabrication de pigments pour le verre et les céramiques;
- ✓ Fabrication de siccatifs et de pigments dans l'industrie des peintures et vernis;
- ✓ Utilisé comme catalyseurs en chimie organique;



✓ fabrication des fertilisants, additifs alimentaires pour animaux [6].



7-Comportement

Dans l'eau

- ✓ Le cobalt est insoluble dans l'eau froide ou chaude.
- ✓ Dans les rivières, lacs, estuaires ou eaux marines, le cobalt est adsorbé en grande quantité par les sédiments. On le retrouve précipité. Sous forme de carbonate ou d'hydroxyde, ou bien avec les oxydes des minéraux présents.
- ✓ Le pH du milieu influence la distribution du cobalt : plus le pH est élevé, plus le cobalt est complexé, en particulier avec des carbonates, aux dépens du cobalt libre. L'adsorption du cobalt, par les sédiments augmente elle aussi avec le pH.
- ✓ Un milieu acide favorise le cobalt sous forme libre.

Dans les sols

- ✓ Le cobalt est fortement et rapidement adsorbé sur les oxydes de fer et de manganèse, ainsi que sur les argiles et la matière organique. La distribution dans les sols est très dépendante de la formation d'oxydes de fer et de manganèse.
- ✓ A cause de ces phénomènes d'adsorption, le cobalt ne migre pas en phase soluble.
- ✓ Les sols les plus acides sont ceux qui adsorbent le moins de cobalt, tandis que l'adsorption est maximale pour un pH compris entre 6 et 7.

II-Techniques De Décomposition Et De Dissolution

La mise en solution est une méthode destructive de l'échantillon qui s'effectue le plus souvent en 2 étapes car elle nécessite un changement de milieu. L'attaque demande un milieu très agressif, ensuite la reprise ou solubilisation du résidu d'attaque qui permet d'obtenir un milieu compatible avec l'appareillage et les méthodes analytiques, l'attaque peut s'effectuer soit par des acides soit par des fondants.

Le choix du mode de décomposition est très important, il doit se faire suivant la composition minéralogique de l'échantillon et suivant les éléments à déterminer.

On décrit les différentes modes de décomposition et de mise en solution des roches des minerais et des oxydes.

En général, on peut grouper en deux parties distinctes les divers processus d'attaque des minerais :

1-Décomposition Par voie sèche.

2-Décomposition Par voie Humide.

1-Décomposition Par voie humide.

L'utilisation d'acides forts concentrés et à chaud est le processus le plus général, de même que l'utilisation combinée d'agents acides concentrés et oxydants divers pour les minéralisations par voie humide de matériaux contenant des produits organiques.

Les reprises s'effectuent soit par des acides diluées à partir du résidu sec, soit par simple dilution dans l'eau avant les dosages.

La décomposition par voie humide Elle permet en effet :

- ✓ Conserver ou non la silice dans les solutions.



-
- ✓ D'effectuer des minéralisations oxydantes ou non, en milieu ouvert ou fermé, en étuve ou en four à micro-ondes, pour détruire les matières organiques.



- ✓ D'effectuer des attaques complètes ou des dissolutions partielles ou sélectives pour la détermination d'un élément, d'une espèce minéralogique ou des différentes formes physico-chimiques d'un élément. [8]

1.1 Les principaux acides utilisés

a-Acide fluorhydrique ^[9]

L'acide fluorhydrique HF est disponible en solution à 40 et 48 %, de densités respectives 1,13 et 1,16 et de normalités environ 23 et 28 N, il bout à 112 °C.

L'acide fluorhydrique HF présente *deux avantages intéressants*:

- ✓ La propriété de dissoudre facilement la silice SiO₂ pour donner l'acide hexafluorosilicique H₂SiF₆ soluble en solution acide et Il permet d'enlever la silice des solutions par volatilisation sous forme de SiF₄.
- ✓ C'est le seul acide qui permet de dissoudre facilement la plupart des matériaux silicatés.

Deux raisons principales limitent l'utilisation d'HF :

- ✓ Certains sels comme Mg, Ca sont peu solubles en milieu HF.
- ✓ C'est l'acide le plus dangereux non seulement pour la verrerie, mais surtout pour les analystes. C'est pourquoi HF est habituellement mélangé avec d'autres acides.

b-Acide chlorhydrique ^[9]

L'acide chlorhydrique HCl est disponible en solution à 32 et 37 %, de densités et normalités respectives de 1,16 et 1,19, 10 et 12 N. Il bout à 110 °C.

L'acide chlorhydrique HCl est utilisé pour mettre en solution de nombreux chlorures sauf ceux de Pb(II), Tl(I), Cu(I), Ag(I), Hg(I). HCl est rarement utilisé seul pour les mises en solution. Par contre, il est très utilisé pour la reprise des attaques car c'est le milieu acide généralement préféré actuellement à cause des techniques de flamme, les effets des interférences étant plus faibles qu'avec l'acide sulfurique ou nitrique.

c-Acide nitrique ^[9]

L'acide nitrique HNO₃ est habituellement disponible en solution à 68 %, de densité 1,41 et de normalité environ 15 N. C'est à peu près le mélange azéotrope qui bout à 120 °C.

L'acide nitrique HNO₃ est un oxydant, Il est utilisé pour :

- ✓ La **mise en solution des nitrates des sulfures et arséniures** y compris la pyrite.
 - ✓ La mise en solution de la plupart des métaux et pour l'oxydation des matières organiques.
- Le mélange HNO₃/HCl dans un rapport 1/2 est appelé eau régale et présente des applications spécifiques dans la dissolution de l'or et des éléments du groupe du Platine.

d-Acide perchlorique ^[9]

L'acide perchlorique HClO₄, le plus fort des acides connus, est habituellement disponible en solution à 70 %, de densité 1,67 et de normalité environ 12 N, Cette solution est très voisine du mélange azéotrope contenant 72,4 % d'acide avec un point d'ébullition à 203 °C.

Le principal rôle de l'acide perchlorique est d'augmenter sensiblement la température d'ébullition du mélange d'acides (HClO₄ à 70 % bout à 200 °C). Cela a deux conséquences :



- ✓ l'acide fluor silicique est efficacement décomposé aux températures plus hautes :
$$\text{H}_2\text{SiF}_6 \rightarrow \text{SiF}_4 \uparrow + 2 \text{HF}$$
- ✓ HF lui-même est progressivement évaporé du mélange puisque l'azéotrope HF-H₂O bout à 112 °C.
- ✓ D'autres fluorures peuvent également être perdus par volatilisation.

Les perchlorates sont normalement très solubles sauf ceux des alcalins K, Rb, Cs.

Avec l'arrivée des techniques de flamme, HClO₄ a remplacé avantageusement H₂SO₄, car les perchlorates sont solubles à froid en milieu HCl dilué et la reprise des attaques est en général plus rapide.

e-Acide sulfurique ^[9]

L'acide sulfurique H₂SO₄ est disponible à une concentration de 95-98 %, proche d'un réactif anhydre, de densité 1,84 et de normalité 36 N. Cet acide bout à 300 °C. Le mélange azéotrope est très voisin et bout vers 336 °C.

L'acide sulfurique est maintenant beaucoup moins utilisé pour les mises en solution car il provoque des effets dépresseurs sur le signal des éléments analysés par SAA et beaucoup de sulfates sont peu solubles.

L'acide sulfurique concentré et chaud a des propriétés oxydantes, mais en solution diluée de moitié (environ 18 N), il est utilisé comme acide neutre en mélange avec HF pour le dosage du Fe(II) dans les roches et les minéraux silicatés.

2-Décomposition Par voie sèche ^[9]

Appelé encore la mise en solution par fondants, Cette méthode à été utilisée pour les matériaux quasiment insolubles dans les acides, mais avec l'avènement des méthodes comme la SAA, l'ICP-AES et l'ICP-MS, la fusion avec les borates alcalins a tendance à se généraliser.

Les fondants permettent de transformer l'échantillon en un produit soluble soit dans l'eau, soit dans un acide dilué.

Cette opération ne s'effectue pas sans risques. Il peut se produire soit des gains par contamination, soit des pertes.

Les fondants les plus fréquemment utilisées sont :

- Na₂CO₃.
- Na₂CO₃+K₂CO₃.
- Na₂O₂.
- Na₂CO₃+Na₂O₂.
- NaOH et ou KOH.
-

Et plus occasionnellement :

- NaOH et ou KOH + Na₂NO₃ ou KNO₃.
- Na₂CO₃ + (B₂O₃ ou H₃BO₃ ou NaNO₃).
- KHSO₄ .H₂O.
- K₂S₂O₇.
- LiBO₂.
- NaHSO₄.H₂O.

Méthode Décomposition Par voie sèche

Le tableau ci-dessous résume différents conditions de décomposition par voie sèche :

Fondants	Masse Echantillon	Masse Fondant	Type de Creuset	Chauffage *** Temps	Remarques
Na_2CO_3	0.5g à 1.0g	6 à 8 x(masse échantillon)	Pt 30ml	Lent, jusqu'à dégagement complet du CO_2 (890°C)	-Dissoudre dans l'eau ou l'acide.
$\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{K}_2\text{CO}_3$ (1 :1)	0.5g à 1.0g	6 à 8 x(masse échantillon)	Pt 30ml	Lent, jusqu'à dégagement complet du CO_2 (700°C)	-Dissoudre dans l'eau (acidifier et chauffer au besoin).
Na_2O_2	0.5g à 2.0g	5 à 10x(masse échantillon)	Zr 30ml	Chauffer à 700 °C Pendant 10min	-Dissoudre dans l'eau (acidifier et chauffer au besoin).
$\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{Na}_2\text{O}_2$ (6 :2) , (6 :3) (6 :4)	0.5g à 2.0g	5 à 10x(masse échantillon)	Zr 30ml	Chauffer à 700 °C Pendant 10min	-Dissoudre dans l'eau (acidifier et chauffer au besoin).
NaOH ou KOH	0.2g à 0.5g	5 à 20x(masse échantillon)	Ag Ou Ni	Chauffer (5à10 minute) Accroître la température (400 à 500 °)	Dissoudre dans l'eau (acidifier et chauffer au besoin).

Tableau 4 : Description des différentes Méthodes par voie sèche

III-Spectrométrie d'Absorption Atomique

1-Généralités ^[10]



2-Principe ^[1]

La spectrométrie par absorption permet de doser une soixantaine d'éléments Chimiques à l'état de traces (quelques mg/litre). L'analyse se base sur l'absorption de Photons par des atomes à l'état fondamental, et on utilise à cet effet en général des solutions.

La méthode est :

- Quantitative.
- Relative: il faut donc tracer une courbe d'étalonnage.

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution, Le principe est le suivant:

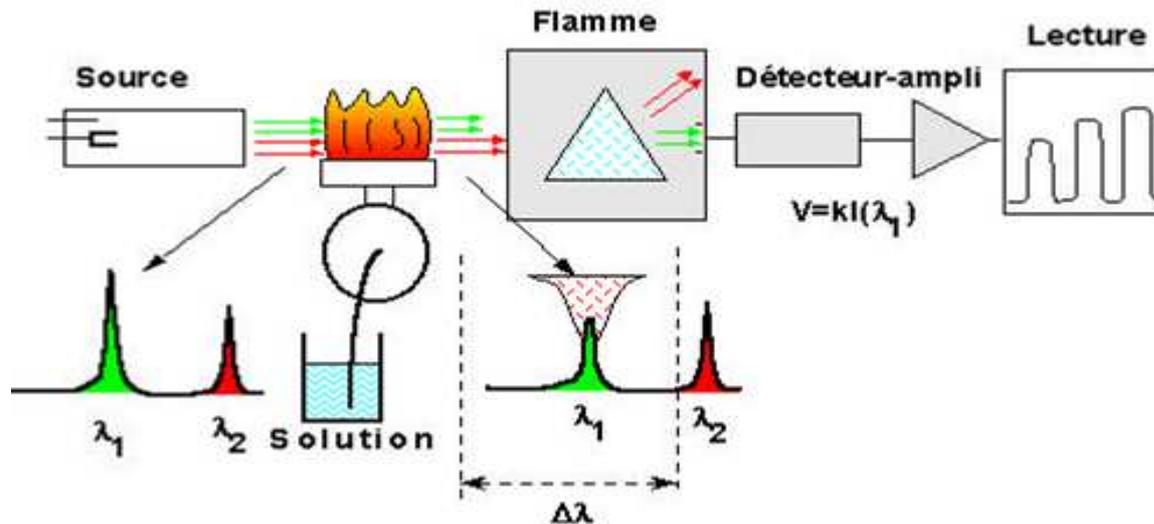


Figure 4 : principe de la spectrophotométrie d'Absorption ATOMIQUE [10]

- La source de lumière délivre un rayonnement constitué des raies caractéristiques de l'élément qui la compose donc de l'élément à analyser.
- La solution contenant les ions à doser est aspirée à débit constant dans un nébuliseur pneumatique.
- La solution est ainsi envoyée sous la forme d'un brouillard dans une flamme (acétylène/air).
- Les ions en solution vont alors passés à l'état d'atome (atomisation) si la température de la flamme est suffisante.
- On envoie sur la flamme un rayonnement de longueur d'onde spécifique de l'atome à analyser.
- On mesure l'absorbance, celle-ci étant proportionnelle à la quantité d'atome dans la flamme donc d'ion en solution.
- Cela permet le dosage de l'analyte (après avoir réalisé une courbe de calibration).
- Le détecteur, mesure l'intensité transmise, on mesure l'intensité transmise avec échantillon I et sans échantillon (solvant seul) I_0 , on définit les grandeurs suivantes :

La transmittance :
$$T = \frac{I}{I_0}$$

Le pourcentage de transmission:
$$T = 100 \left(\frac{I}{I_0} \right) \%$$

Le pourcentage d'absorption:
$$\% A = 100 - \%T$$

L'absorbance :
$$A = \frac{\log_{10} I_0}{I}$$

L'absorbance est la grandeur la plus utile puisqu'elle est proportionnelle à la concentration en espèce absorbante dans le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert



A=ε.L.C



Avec :

ϵ : Le coefficient d'absorption

L : La longueur du trajet optique (longueur de la flamme ou du four en graphite)

C : La concentration en espèce absorbante.

3-Utilisation pratique dans le cas le plus classique

L'élément à doser doit être en solution diluée. La spectrométrie permet en effet un dosage d'élément sous forme de traces (parties par million ou mg/l). La lampe à utiliser doit émettre des photons dont l'énergie correspond à l'excitation d'un atome (lampe à cathode creuse mono élément).

Le spectromètre doit être préalablement étalonné: l'absorption est convertie par l'appareil en absorbance (ABS) qui est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. On trace une droite d'étalonnage ABS en fonction de la concentration connue des solutions étalonnées. On reporte ensuite sur cette droite l'ABS obtenue pour la solution étudiée, ce qui permet d'en déterminer la concentration.

4-Avantage de la Spectrométrie d'Absorption Atomique ^[9]

Cette méthode présente de nombreux avantages:

- Elle est très sélective, il n'y pas d'interférences spectrales ou alors elles sont connues.
- La technique est simple si on sait préparer les solutions initiales.
- Elle est très documentée : tous les pièges sont connus et répertoriés dans le COOK BOOK livré avec l'appareil!
- Elle est peu chère

5-Limites de la Spectrométrie d'Absorption Atomique ^[9]

On peut noter un certain nombre de limites :

- Pour des raisons technologiques et non de principes, certains éléments, Comme les gaz rares, les halogènes ne peuvent être analysés par spectrométrie, leur énergie d'absorption n'étant pas comprise entre 180 et 1000 nm.
- Les concentrations doivent être à l'échelle des traces afin de rester dans le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert, car sa dynamique est limitée.
- L'existence d'interférences chimiques sévères complique parfois (exemple: calcium / phosphore) .
- L'aspect non qualitatif de la technique impose la connaissance des éléments à doser afin de choisir la source adaptée.
- Les réglages préliminaires se basent sur des paramètres qui ne sont pas toujours indépendants.

IV-Diffractométrie de rayons X ^[17]

1-Principe



La **crystallographie aux rayons X** ou **diffractométrie de rayons X (DRX)**, on utilise aussi souvent l'abréviation anglaise **XRD** pour *X-ray diffraction*) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la



matière [cristalline](#), on parle aussi de **radiocristallographie**. Pour les matériaux non-cristallins, on parle de [diffusion](#).

Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui rencontre le cristal provoquant la dispersion du faisceau lumineux dans des directions spécifiques. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons réfractés, il est possible d'obtenir une image tridimensionnelle de la densité électronique dans le cristal. À partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal peut être déterminée, ainsi que leurs liaisons chimiques, leur entropie et d'autres informations.

L'appareil de mesure s'appelle un [diffractomètre](#). Les données collectées forment le **diagramme de diffraction** ou **diffractogramme**.

2-Méthode

On prépare l'échantillon sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. On envoie des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le [tube produisant les rayons X](#).

3-Domaine d'application

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle ne fonctionne que sur la **matière cristallisée** (minéraux, métaux, céramiques, polymères semi-cristallins, produits organiques cristallisés), mais pas sur la **matière amorphe** (liquides, polymères amorphes, verres) ; toutefois, la matière amorphe diffuse les rayons X, et elle peut être partiellement cristallisée, la technique peut donc se révéler utile dans ces cas-là. Par contre, elle permet de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute, mais une forme de cristallisation différente, par exemple de distinguer les différentes silices (qui ont toutes la même formule brute SiO_2 : quartz, cristobalite...), les différents aciers (acier ferritique, austénite...) ou les différentes aluminés (qui ont toutes la même formule brute Al_2O_3 : corindon/alumine α , γ , δ , θ ...).

4-Application

La technique est utilisée pour caractériser la matière. Cela concerne :

La recherche : lorsque l'on crée un nouveau matériau (souvent des céramiques), que l'on veut connaître le résultat d'une réaction chimique ou physique (par exemple en métallurgie, pour reconnaître les produits de corrosion ou savoir quel type d'acier on a fabriqué), en géologie (géochimie) pour reconnaître la roche prélevée à un endroit ;

Pour le suivi : de production dans une usine (contrôle de la qualité du produit) : dans les cimenteries, les fabriques de céramiques.

L'industrie pharmaceutique :



-
- en recherche : les nouvelles molécules sont cristallisées, et les cristaux sont étudiés par diffractométrie de rayons X ;
 - en production : cela sert notamment à vérifier que l'on n'a pas fabriqué une autre molécule de même formule, mais de forme différente (on parle de polymorphisme).



V-Rappels Statistiques

1-Concepts généraux ^[13]

1.1 La moyenne:

Dans le cas où une analyse sur un échantillon est répétée un certain nombre de fois (n fois), la moyenne est la quantité obtenue en divisant la somme des résultats individuels des différentes prises par le nombre des mesures effectuées:

$$\text{Moyenne} = \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

1.2 La variance :

La variance est une mesure servant à caractériser la dispersion d'une distribution ou d'un échantillon. La variance est la moyenne des carrés des écarts à la moyenne est obtenue en calculant la variance :

$$\text{Variance} = S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}$$

1.3 L'Ecart type :

L'Ecart type de l'échantillon mesure la dispersion des valeurs X_i autour de la moyenne, C'est une mesure de précision est égale à la racine carrée de la variance

$$\text{Ecart type} = S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

2-Tests statistiques ^[14]

1.1 Test Shapiro & Wilk

a- Principe

Le test de Shapiro-Wilk a pour objectif la vérification de la normalité des données. Le test est fondé sur le calcul d'une quantité notée W_{obs} puis sa comparaison à une valeur W_{α} lu sur la table shapiro-wilk pour un risque donné.

- On formule les deux Hypothèses suivantes:
 H_0 : La distribution est normale.
 H_1 : La distribution n'est pas normale.
- Il faut classer les mesures par ordre croissant.

$$y_1 < y_2 < y_3 \dots \dots \dots < y_n$$

- On calcul :



$$d_1 = y_n - y_1$$
$$d_2 = y_{n-1} - y_2$$
$$d_i = y_{n-i+1} - y_i$$



- La statistique calculée est :

$$W_{OBS} = \frac{\left(\sum_{j=1}^p a_j d_j \right)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

Avec :

- ✓ d_j : La différence entre les points symétriques.
- ✓ a_j : Les coefficients sont donnés par la table de Shapiro-Wilk.

b-Règle de décision

Si $W_{OBS} > W_\alpha$ on accepte l'hypothèse H_0 de normalité.

Si $W_{OBS} < W_\alpha$ on rejette l'hypothèse H_0 de normalité.

1.2 Test Grubbs simple

a- Principe

Le test de Grubbs a pour objectif vérifié si la valeur la plus grande ou la plus petite est aberrante.

- Il faut classer les mesures par ordre croissant.

$$X_1 \leq X_2 \leq X_3 \leq \dots \leq X_n.$$

- On calcul les deux rapports suivants :

$$G_1 = \frac{X_n - \bar{X}}{s} \quad G_2 = \frac{\bar{X} - X_1}{s}$$

- On lit les valeurs critique dans la table du test de Grubbs pour n mesure aux risques 5% ,1%.

b-Règle de décision

Si la plus grand des deux rapports est supérieur à la valeur lue dans la table (Grubbs simple), la valeur est considéré aberrante.

1.3 Test d'homogénéité des variances:

a-Principe

Le test de Cochran permet de vérifier l'homogénéité des variances, à un risque choisi.

Le test de Cochran consiste à comparer C_{obs} avec C_α lue sur la table correspondante à un risque choisi.

- On formule les deux Hypothèses suivantes:

H_0 : Les écarts type de chaque série sont de même ordre de grandeur.

H_1 : Le Max des écarts type est significativement plus grand que les autres.

- La statistique calculée est :



$$C_{obs} = \frac{S^2_{max}}{\sum_{i=1}^p S_i^2}$$



Avec:

S_i^2 : Variance calculée à partir de n résultats d'un même i
 S^2_{\max} : Ecart type maximal de l'ensemble des p S_i^2

b-Règle de décision

$C_{\text{obs}} < C_\alpha$: Ecart type sont de même ordre de grandeur, on accepte H_0

$C_{\text{obs}} \geq C_\alpha$: Le Max des écarts types est significativement grand, on rejette H_0

1.4 Test de Fisher:

a-Principe

La loi de Fisher est utilisée:

- Pour des tests intervenant dans l'analyse de la variance ;
- Pour la détermination de l'intervalle confiance d'un rapport de deux variances ;
- Pour la comparaison de deux variances.
- On formule les deux Hypothèses suivantes:
 - H_0** : Les écarts type de chaque série sont de même ordre de grandeur.
 - H_1** : Le Max des écarts type est significativement plus grand que les autre .
- La statistique calculée est :

$$F_{\text{obs}} = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

1. La valeur de $F(\alpha, v_1, v_2)$ est lue sur la table de Fisher

Avec :

v_1 : degré de liberté de S_1^2 $v_1 = P - 1$.

v_2 : degré de liberté de S_2^2 $v_2 = N - P$

α : Risque de première espèce souvent pris égal à 5%

b-Règle de décision

$F_{\text{obs}} < F_{\text{crit}}$: Les écarts types sont de même ordre de grandeur, on accepte l'hypothèse H_0 .

$F_{\text{obs}} \geq F_{\text{crit}}$: Les écarts types sont significativement différents.

1.5 Test de Student

a-Principe

La loi de Student est notamment utilisée pour la comparaison d'une variable (Ex. Moyenne) à une valeur de référence donnée

- On formule les deux Hypothèses suivantes:



H₀: $\bar{x} = A$

H₁: $\bar{x} \neq A$



La statistique calculée est :

$$T_{\text{obs}} = \left| \frac{\bar{X} - A}{\frac{s}{\sqrt{n}}} \right|$$

Avec:

s=écart type.

n=nombre de mesure.

\bar{X} =moyenne des mesures.

A=valeur Certifiée.

- La valeur de t (p, v) est lue sur la table de student.

b-Règle de décision

$T_{\text{obs}} < t_{\text{crit}} : \bar{x} = A$

$T_{\text{obs}} \geq t_{\text{crit}} : \bar{x} \neq A$

1.6 Analyse des variances Table d'ANOVA

a-Principe

Le principe est celui de la décomposition de la variance (intra-groupe et intergroupe). L'ANOVA utilise le mécanisme [de Fisher](#) non pas pour comparer deux variances d'échantillons, mais bien les deux composantes d'une même variance.

Pour obtenir le [tableau de l'analyse des variances](#) , on utilise la fonction "utilitaire d'analyse" à l'excel ou par Minitab.

- On pose :
L'hypothèse H_0 est : les moyennes sont égales.
L'hypothèse alternative H_1 : Au moins une des moyennes est différente des autres.

b-Règle de décision

↪ La valeur de **p** permet de confirmer ou d'annuler **l'hypothèse alternative H_1** .

- Si la valeur de **p** $> 0,05$, on accepte l'hypothèse H_0 . "il n'y a pas de différence significative entre les moyennes des mesures".
- Si la valeur de **p** $< 0,05$, on rejette l'hypothèse H_0 "il y a une différence significative entre les moyennes des mesures".

↪ La valeur **F** permet de confirmer ou d'infirmer **l'effet du facteur**.

- Si $F_{\text{obs}} \leq 1 \rightarrow S_B^2$ et S_w^2 sont approximativement égale "il n'y a pas l'effet du facteur sur les mesures".
- Si $F_{\text{obs}} > 1 \rightarrow S_B^2 > S_w^2$, on conclut que "le facteur a un effet d'influence sur les mesures".

S_B^2 : Variance entre groupe (inter groupe).

S_w^2 : Variance résiduelle (intra groupe).



S_a^2 : Variance dû au facteur

$$S_a^2 = (S_B^2 - S_w^2)/n$$

n : Taille de chaque groupe



VI-Validation d'une méthode Analytique

1-Principe ^{[15][16]}

La validation est la confirmation par examen et l'apport de preuves objectives du fait que les exigences prévues sont remplies.

Le laboratoire doit valider les méthodes non normalisées, les méthodes conçues/développées par Le laboratoire, les méthodes employées en dehors de leur domaine d'application prévu, ainsi que les amplifications ou modifications de méthodes normalisées, afin de confirmer que les méthodes sont aptes à l'emploi prévu.

Avant de proposer une méthode aux clients, il est important pour le laboratoire de confirmer qu'il est en mesure d'appliquer une méthode de façon maîtrisée. Il faut donc être clair sur la finalité, le domaine d'application et de performance de la méthode. Ainsi que sur le mode opératoire incluant les caractéristiques à évaluer, le plan d'expérience, les règles statistiques utilisées afin de déterminer les caractéristiques de la méthode et conclure sur son employabilité.

Pour être accréditée, une méthode d'analyse doit être validée. Cette validation passe par l'étude de :

- la Spécificité, sélectivité
- Fidélité ;
 - La Répétabilité ;
 - La Reproductibilité ;
- Justesse ;
- la Linéarité ;
- la Justesse ;
- Limite de quantification, Limite de détection ;
- La Robustesse.

2-Exactitude d'une méthode

Pour examiner l'exactitude d'une méthode, on passe par l'étude de la fidélité et la justesse.

Fidélité (NF ISO 5725-1)

C'est l'étroitesse d'accord entre des résultats d'essai indépendants obtenus dans des conditions bien établies :

La notion de fidélité d'une méthode comporte deux aspects :

• La répétabilité

C'est la fidélité dans des conditions de répétabilité

- Par même opérateur.
- Par même laboratoire.
- Par même matériel.



- Par même méthode.
- Sur le même échantillon.
- Pendant un court intervalle de temps.

• **La reproductibilité**

C'est la fidélité dans des conditions de reproductibilité, si au moins un des éléments cités précédemment change on parle de conditions de reproductibilité

Justesse (NF ISO 5725-1)

C'est l'écart entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série des résultats d'essais et une valeur de référence certifiée.

La justesse est l'écart systématique d'une valeur obtenue par rapport à une valeur considérée comme exacte. Elle est évaluée par l'application du test de student.

On a l'habitude d'illustrer les notions de justesse et de fidélité par l'exemple d'un tir sur cible, représenté ici sur la **figure 5**.

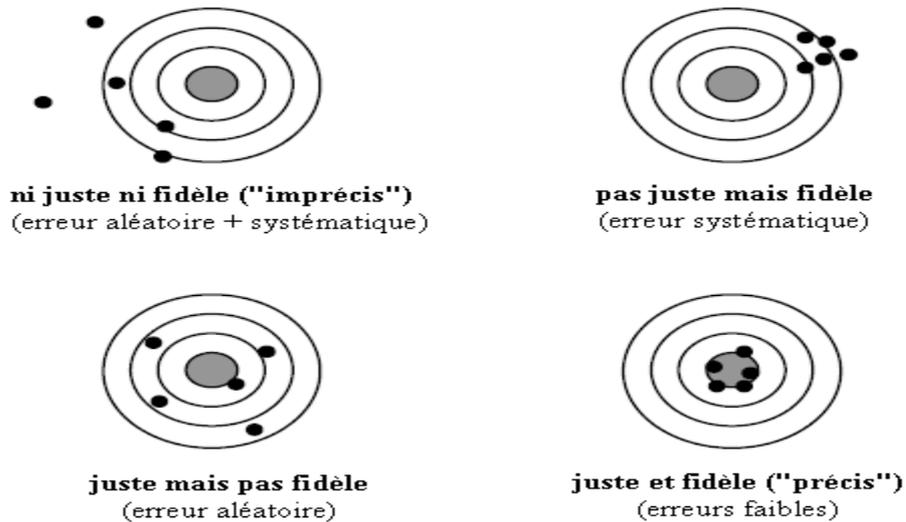


Figure 5 : Image des notions de justesse et de fidélité



Chapitre IV : Partie expérimentale

Introduction

Ce travail consiste à revoir la méthode de mise en solution du minerai BOUAZZER utilisée au sein du laboratoire, pour *le but d'obtenir des résultats plus exacts possible*. Il s'agira de développer une nouvelle méthode de mise en solution qui permettra de donner une attaque totale et avoir un pourcentage supérieur en cobalt que celui donnée par la méthode appliqué au sein du laboratoire.

La démarche à suivre dans cette étude consiste à mener une série des essais afin:

- ✚ Etudier différentes méthodes d'analyse du cobalt sur plusieurs types d'échantillons (Stérile grillé/Concentré Cobalt/ Tv. Grillé),
- ✚ Sélectionner celle(s) qui donne une mise en solution totale,
- ✚ Etudier l'influence de certains facteurs.
- ✚ Etudier l'exactitude de la méthode choisie.

I. Collecte, préparation des échantillons :

L'échantillon à étudier est soumis aux différents traitements suivants :

- ✓ Echantillonnage,
- ✓ Séchage à l'air, broyage,
- ✓ Tamisage (avec pesée du refus si nécessaire),
- ✓ Division,
- ✓ Mise en boîte et identification.

Echantillonnage :

L'échantillonnage est une procédure utilisée pour constituer un échantillon représentatif.

Séchage:

La totalité de l'échantillon à étudier est étalée sur un plateau et placée dans l'étuve pendant une nuit, afin d'éliminer l'humidité. Puis l'échantillon va subir un broyage.

Tamisage:

L'échantillon est désagrégé mécaniquement et passé au travers le tamis désiré.

Le passant recueilli constitue l'échantillon à étudier.

Le refus est constitué par la somme des fractions recueillies dans le tamis.

Division de l'échantillon :

Si la quantité de l'échantillon excède les besoins analytiques une aliquote est prélevée par DIVISION sur l'échantillonneur- diviseur.

Préparation de l'échantillon :

Une quantité aliquote de terre fine (100g) est prélevée puis broyée à l'état de poudre homogène.



II. Caractérisation des échantillons :

Avant de commencer notre étude, une identification des phases de nos échantillons semble importante, afin d'avoir une idée sur la composition des échantillons et cela va nous permettre de s'orienter vers le choix des méthodes de mise en solution qu'on va étudier.

On a utilisé pour cela, l'application la plus courante de la diffraction des rayons X sur poudre. Une fois le diagramme obtenu, on compare les positions et les intensités des pics observés avec ceux de la base de données PDF (Powder Diffraction File), qui contient plus de 600.000 diagrammes de référence.

Le résultat d'identification des échantillons est représenté par les figures ci-dessous :

1-L'analyse du Concentré Cobalt par la diffraction des rayons X

Nom du composé	Formule chimique
Lollingite, cobaltifère	(Co, Fe) As ₂
Si O ₂ , Quartz	Si O ₂
Lollingite	Fe As ₂
Skutterudite	Co As ₃
Ankerite	Ca (Fe ⁺² , Mg) (CO ₃) ₂
Calcite,	Ca C O ₃
Clinochlore-1MIIb, ferroan	(Mg, Fe) 6 (Si, Al) 4 O ₁₀ (O H)8

Tableau 5 : Les différentes phases du Concentré. Cobalt

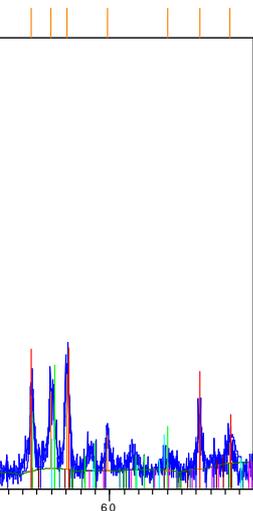


Figure 6 : Diagramme de diffraction des rayons X du Concentré. Cobalt

Interpretation :



- La phase porteuse du cobalt est la Skutterudite (Co As_3), avec la présence de la Lollingite, cobaltifère $(\text{Co,Fe}) \text{As}_2$.



2-L'analyse Tout venant Grillé par la diffraction des rayons X

Nom du composé	Formule chimique
Quartz	Si O ₂
iron diiron(III) oxyde, magnétite low	Fe ₃ O ₄
Albite, ordered	Na Al Si ₃ O ₈
Roselite-beta	Ca ₂ Co (As O ₄) ₂ 2 H ₂ O

Tableau 6 : Les différentes phases du Tout venant .Grillé

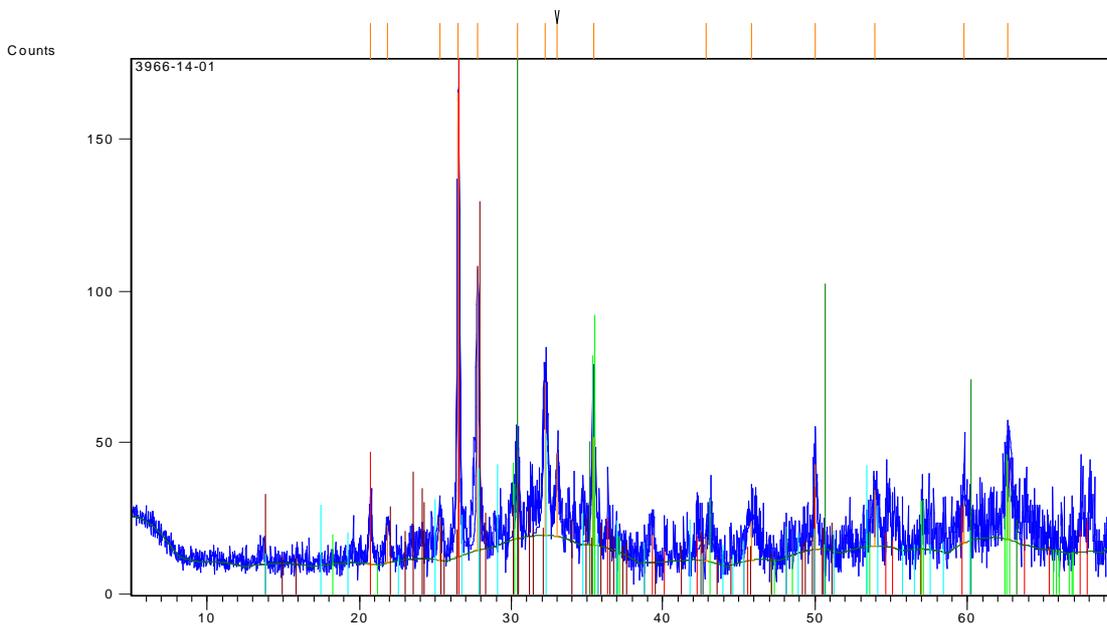


Figure 7 : Diagramme de diffraction des rayons X du Tout venant. Grillé

Interprétation :

C'est un spectre pseudo-cristallisé (une grande partie est amorphe), or on aura des phases présentes dans l'échantillon mais non détectées par DRX.

Si on a des phases porteuses du cobalt et qui sont amorphes, on ne pourra pas les identifier malgré la teneur élevée en Cobalt.

La présence de la Rosélite est faible donc elle n'est pas la seule phase porteuse du cobalt.

III. Préparation chimique des échantillons

1-Les méthodes Appliquées au Laboratoire

Le laboratoire dispose 3 méthodes de mise en solution:



- Par attaque fluoro-nitro-perchlorique.
- Par fusion alcaline au peroxyde de sodium pour la détermination de la silice.
- Par attaque aux acides chlorhydrique et nitrique (Eau Régale).



1.1 Mise en solution par ‘Eau Régale’ [8]

Prise d'essai :

Bien homogénéiser et peser environ :

- 0.5g de l'échantillon

Mise en solution :

- Introduire la prise d'essai dans un Bécher de 150 ml.
- Ajouter 10ml d'HCl et 5ml d'HNO₃.
- Placer les Béchers sur une plaque chauffante jusqu'à sec.
- Ajouter 30ml d'HCl.
- Chauffer à l'ébullition pendant 15 min
- Laisser refroidir, tout en ajoutant 50ml d'eau déminéralisée
- Transverser le contenu des bécchers dans des fioles de 200ml, compléter au trait de la jauge avec de l'eau déminéralisée.
- Agiter pendant 1 min et laisser décanter les solutions mères ainsi obtenues.

Dilution Effectuées :

Dilution 1%: on verse 1 ml de la solution mère préparé dans une fiole de 100 ml contenant 10ml d'HNO₃, puis on jauge avec l'eau déminéralisé.

Préparation des étalons :

On prépare une gamme d'étalonnage de (2.5ppm, 5.0ppm, 7.5ppm, 10ppm)

Les paramètres instrumentaux du SAA :

Les paramètres instrumentaux recommandés pour le dosage du Cobalt par cet appareil sont :

- Intensité de la lampe : 7mA
- Fente monochromateur : 0,2 nm
- Longueur d'onde : 240.7 nm
- Mode : Absorbance
- Flamme : Air/Acétylène

Expression des résultats :

Après la préparation chimique, la dilution, on détermine la teneur en cobalt des échantillons par absorption atomique. Les lectures obtenues par L' AAS (L) permettent le calcul de la concentration de l'élément cobalt en % selon la relation suivante :

$$C(\text{en}\%) = \frac{\left(\frac{L}{\alpha}\right) * \left(\frac{V_m}{m}\right) * D}{10000}$$

Avec :

L : Lecture à L'appareil SAA.

α : Coefficient de l'élément à analyser **$\alpha = 4$ pour le Cobalt.**

V_m : Volume de la solution mère.

m = prise d'essai en gramme

D : Coefficient de dilution ($D = V_f / V_p$) { V_f : Volume finale / V_p : Volume prélevé



1.2 Mise en solution par fusion

Prise d'essai :

Bien homogénéiser et peser environ :

- 2.5g de peroxyde de sodium.
- 0.5g de l'échantillon

Mise en solution :

- Mélanger le peroxyde de sodium avec l'échantillon à analyser dans un creuset de zirconium.
- Mettre le creuset dans le four chauffé à 600°C pendant 20 min..
- Mettre le creuset dans un gobelet remplie de 72 ml d'eau déminéralisée et laisser refroidir pendant 15 min
- Ajouter 28ml d'acide nitrique tout en agitant avec une baquette en téflon.

Analyse :

Après la mise en solution, on détermine la teneur en cobalt des échantillons par l'ICP.

2-Les nouvelles méthodes Appliquées

Le premier pas du travail expérimental consiste à l'application de différentes méthodes, pour cela une étude bibliographique m'a permis de sélectionner plusieurs méthodes à appliquer.

On a réalisé une étude sur Les différentes méthodes ci-dessous : Les attaques se font par acide fluorhydrique en présence d'un autre acide minéral qui peut être HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 ou un mélange de ceux-ci.

1.1 La méthode (1) $\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$:

Acide	Volume	Contenant	Remarques
HCl	10 ml	Bassin de pt	-Ajouter tout d'abord HF et chauffer 30 min, puis ajouter les deux autres acides et évaporer aux fumées blanches. -Répéter en ajoutant un deuxième volume de HF et de HCl.
H_2SO_4 (50%)	15 ml		
HF	15 ml		

Tableau 7 : Description des différentes étapes de la 1^{ère} méthode

1.2 La méthode (2) $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$:

Acide	Volume	Contenant	Remarques
HNO_3 (50%)	5 ml	Bassin de pt Ou Téflon	-Ajouter le HNO_3 au départ et chauffer (élimination de la matière organique). -Ajouter HClO_4 et HF (évaporer à sec). -Répéter avec un deuxième ajout de HClO_4 (évaporer à sec). -Reprendre avec HCl ou HNO_3 (chauffer si nécessaire).
HClO_4	5 ml		
HF	10 ml		

Tableau 8 : Description des différentes étapes de la 2^{ème} méthode



1.3 La méthode (3) $HNO_3/HClO_4/HCl$:

Acide	Volume	Contenant	Remarques
HNO_3	10 ml	Becher	-Calciner l'échantillon avant l'attaque (750 à 800°C pendant 30min.) -Ajouter HCl et chauffer 15 min .puis HNO_3 et chauffer à nouveau. -Ajouter $HClO_4$ et évaporer aux fumées blanches. Maintenir à reflux pendant 15 à 20min.
HCl	30 ml	Pyrex	
$HClO_4$	20 ml		

Tableau 9 : Description des différentes étapes de la 3^{ème} méthode

1.4 La méthode (3) $HNO_3/H_2SO_4/HCl$:

Acide	Volume	Contenant	Remarques
HCl	30 ml	Becher	Même procédure que pour $HNO_3 - HCl - HClO_4$
H_2SO_4 (50%)	20 ml	Pyrex	
HNO_3	10 ml		

Tableau 10 : Description des différentes étapes de la 4^{ème} Méthode

1.5 Méthode Eau Régale 3 :

Mode Opératoire :

- peser 0.5g de l'échantillon.
- Ajouter 5ml HNO_3 , 10ml HCl.
- Couvrir le bêcher d'un verre de montre.
- Porter à l'ébullition pendant 15 min
- Ajouter 40 ml d'eau bouillante et porter a l'ébullition pendant 10 min
- Transverser dans une fiole jaugé de 200 ml, compléter au trait de la jauge.

3-Domains d'application des différentes méthodes

Ces méthodes de mise en solution s'adressent aux échantillons de sols, sédiments, roches. La méthode fluoro-nitro-perchlorique nécessite une calcination préalable pour les matériaux dont la teneur en matière organique est supérieure à 5 %.

- La mise en solution par attaque **fluoro-nitro-perchlorique** permet de doser les éléments: Al, Ba, Cd, Ca, Cs, Cr, **Co**, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sr, Ti, Zn.
- La **fusion alcaline** au peroxyde de sodium permet de déterminer principalement Si.
- La mise en solution par **l'eau régale** est utilisée surtout pour les métaux lourds (Cu, Zn, Se, Hg, As, Pb, Cr, Ni, Cd) lorsque l'on veut connaître l'impact d'une pollution.

IV-Traitement des échantillons par différentes méthodes



1-Préparation de l'échantillon:

Une masse de 1Kg du TV. Grillé a été broyée, tamisé à **100µm**, bien mélangée, Homogénéisée et divisée selon la méthode « Arbre d'échantillonnage » (voir Annexe) pour avoir des échantillons de **100 g**. On a obtenu 10 échantillons de 100 g.

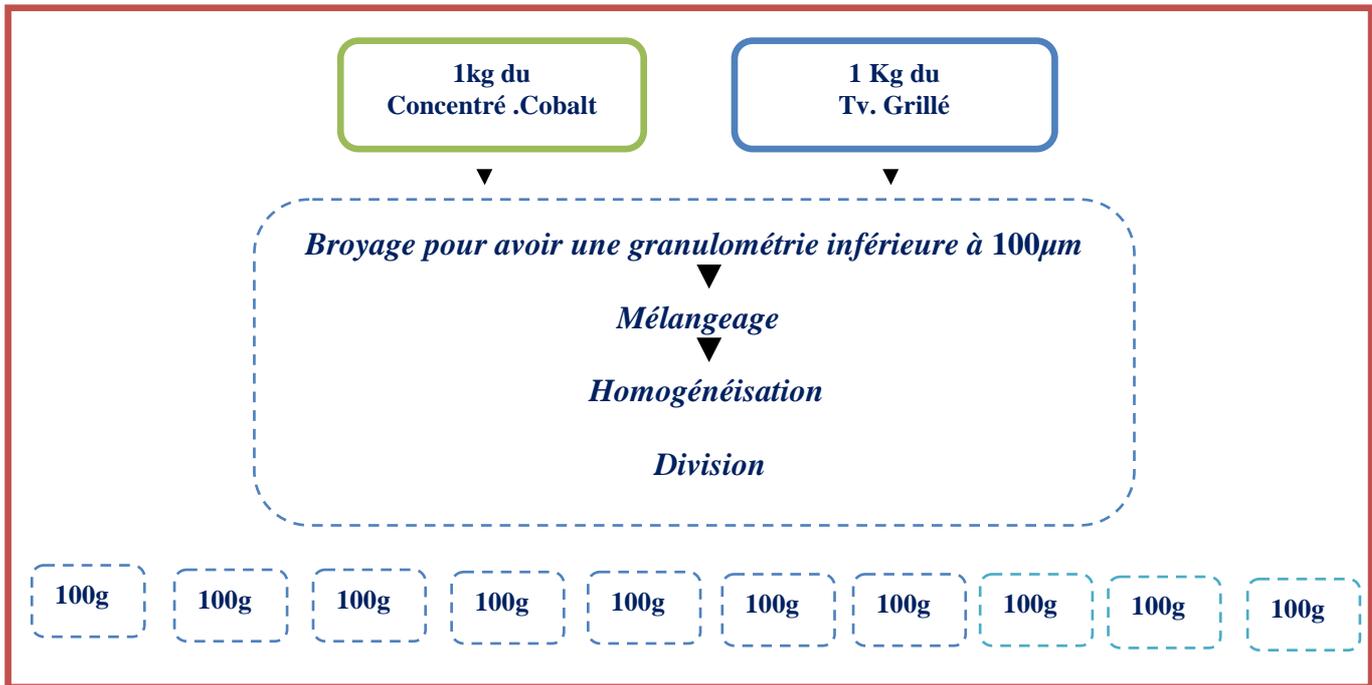


Figure8 : Traitement des échantillons avant la mise en solution

2-Résultats des Analyses de la Mise en Solution :

1.1 Méthodes Eau régale

Méthode	TV. Grillé	Concentré. Co
Attaque Eau Régale (1)	7.50	6.77
Attaque Eau Régale (2)	7.55	6.74
Attaque Eau Régale (3)	7.56	6.52
Eau Régale 3	7.74	6.92

Tableau 11 : Résultats des analyses de la mise en solution des échantillons par L'EAU Régale

- (1) Attaque Eau Régale simple : 5ml HNO₃ /10ml HCl.
- (2) Attaque eau Régale double volume : 10ml HNO₃/20ml HCl.
- (3) Attaque eau Régale (double Attaque) 5ml HNO₃/10ml HCl → jusqu'à sec → 5ml HNO₃/10ml HCl.

1.2 Méthodes Acides variées

Méthode	TV. Grillé	Concentré. Co
Méthode 1	8.01	7.10
Méthode 2	8.09	7.02
Méthode 3	7.39	8.00
Méthode 4	7.63	8.43
Méthode Triacide Laboratoire	7.64	6.55
Attaque par HF	7.53	0.12
Attaque par HClO ₄	7.74	6.71



Méthode Fusion par peroxyde de sodium	8.03	6.50
---------------------------------------	------	------

Tableau 12 : Résultats des Analyses de la mise en solution des échantillons par différentes méthodes



1.3 Discussion & Interprétation :

Les tableaux ci-dessus représentent les moyennes des résultats d'analyse d'une série de mesure de 3 prises d'essai du minerai BOUAZZAR (*Après Grillage et Avant Grillage*) par différentes méthodes de mise en solution.

Pour la méthode eau régale:

- On remarque une très faible différence entre les moyennes des différentes méthodes de mise en solution par l'eau régale pour les deux types d'échantillons (*Après Grillage et Avant Grillage*).

Pour les méthodes des différents Acides :

Après Grillage

- On remarque une augmentation du **pourcentage en Cobalt** de (7.5%-8.09%) pour la 1^{ère}, la 2^{ème} méthode et la méthode par fusion. cela explique la dissolution totale de l'échantillon.

Avant Grillage

- On remarque une augmentation du **pourcentage en Cobalt** de (6.5%-7.10%) pour la 1^{ère} et la 2^{ème} méthode.
- L'augmentation du **% en Cobalt** de (6.5%-8%) pour la 3^{ème} et 4^{ème} méthode est expliquée par la calcination de l'échantillon à une température qui varie de (400°C-800°C) avant analyse ce qui a provoqué une augmentation du **pourcentage en Cobalt** (Cet échantillon est transformé en Tv.Grillé à cause de cette calcination).

Conclusion :

- ❖ D'après les résultats du traitement des échantillons par différentes méthodes, on a choisi d'étudier la 1^{ère} et la 2^{ème} méthode de mise en solution.

V-Etude de l'influence de la granulométrie sur la mise en solution

- Le problème de l'homogénéité de l'échantillon et sa représentativité exige que le broyage doit être le plus fin possible. pour obtenir une granulométrie convenable et homogène.
- Dans cette étude, nous allons travailler sur 3 types d'échantillons, toute en variant le paramètre « **temps de Broyage** » afin de voir l'influence de la maille des grains de l'échantillon sur la mise en solution.

1-Préparation de l'échantillon :

Une masse de 2Kg de chaque échantillon a été broyée, bien mélangée, Homogénéisée et divisée selon la méthode « Arbre d'échantillonnage » pour avoir des échantillons de 100g.

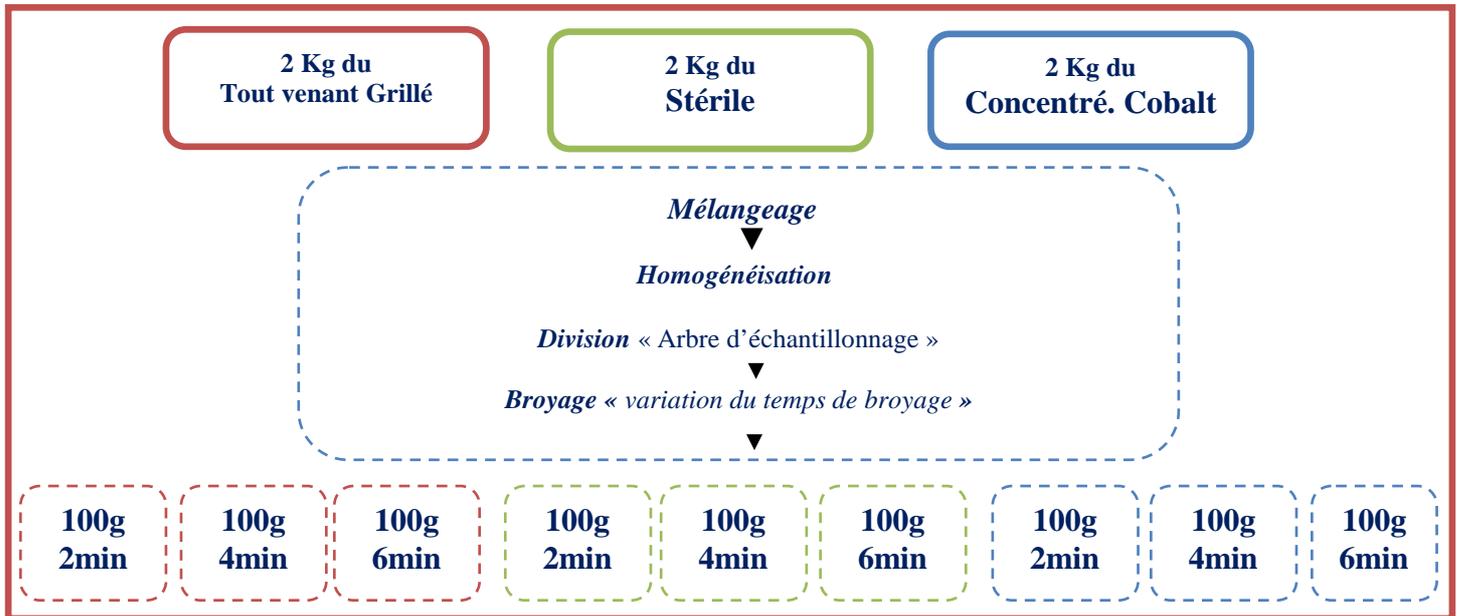


Figure4 : Traitement des échantillons avant la mise en solution.

2-Analyse de la granulométrie

Avant de commencer les analyses, il faut tout d'abord avoir une idée sur la granulométrie des échantillons broyés en fonction du temps de broyage. Aussi pour trancher le temps de broyage qui nous a donne des meilleurs résultats. Pour cela nous avons procédé à une analyse des échantillons par le granulométrie-laser (voir Annexe)

Echantillon	2min	4min	6min
Tout venant. Grillé	d(0.8): 107.261 μ m	d(0.8): 91.911 μ m	d(0.8): 62.094 μ m
Concentré. Cobalt	d(0.8): 76.419 μ m	d(0.8): 63.857 μ m	d(0.8): 38.519 μ m
Stérile	d(0.8): 80.759 μ m	d(0.8): 58.251 μ m	d(0.8): 38.519 μ m

Tableau 13 : Les Résultats d'analyse des différents échantillons par granulométrie-laser

3-Résultats des analyses effectuées :

Les résultats d'analyses des échantillons sont représentés par les tableaux ci-dessous :

1.1 Tout-venant Grillé

Echantillon	Temps Broyage	Répétition	Méthode Eau Régale			Méthode 1 HCl/H ₂ SO ₄ /HF			Méthode2 HNO ₃ /HClO ₄ /HF			Fusion
			%	Moyenne	Ecart type	%	Moyenne	Ecart type	%	Moyenne	Ecart type	%
Tv. Grillé	2min	Rép1	7.88	7.88	0.04	8.02	8.07	0.01	7.98	8.02	0.09	8.08
		Rép2	7.94			8.12			7.96			
		Rép3	7.86						8.13			



	4min	Rép1	7.78	7.89	0.20	8.08	8.10	0.03	8.02	8.04	0.03	8.09
		Rép2	8.11			8.12			8.07			
		Rép3	7.77						8.03			
	6min	Rép1	7.46	7.83	0.32	8.12	8.13	0.07	8.16	8.23	0.06	8.33
		Rép2	8.03			8.14			8.24			
		Rép3	8.00						8.28			

Tableau 14 : Résultats des analyses du TV. Grillé par différentes méthodes avec variation de temps du broyage



1.2 Stérile

Echantillon	Temps Broyage	Répétition	Méthode Eau Régale			Méthode 1 HCl/H ₂ SO ₄ /HF			Méthode2 HNO ₃ /HClO ₄ /HF			Fusion %(ppm)
			%	Moyenne	Ecart type	%	Moyenne	Ecart type	%	Moyenne	Ecart type	
Stérile	2min	Rép1	0.55	0.56	0.03	0.67	0.67	0.002	0.63	0.59	0.03	0.62
		Rép2	0.58			0.67			0.58			
		Rép3	0.55						0.57			
	4min	Rép1	0.64	0.63	0.03	0.65	0.65	0.002	0.63	0.61	0.01	0.65
		Rép2	0.60			0.65			0.61			
		Rép3	0.66						0.60			
	6min	Rép1	0.70	0.73	0.03	0.53	0.59	0.082	0.79	0.68	0.10	0.72
		Rép2	0.75			0.64			0.64			
		Rép3	0.75						0.62			

Tableau 15 : Résultats des analyses du Stérile par différentes méthodes avec variation de temps du broyage

1.3 Concentré. Cobalt

Echantillon	Temps Broyage	Répétition	Méthode Eau Régale			Méthode 1 HCl/H ₂ SO ₄ /HF			Méthode2 HNO ₃ /HClO ₄ /HF			Fusion %(ppm)
			%	Moyenne	Ecart type	%	Moyenne	Ecart type	%	Moyenne	Ecart type	
C.Co	2min	Rép1	6.06	6.15	0.09	6.57	6.46	0.16	4.99	5.23	0.32	6.13
		Rép2	6.14			6.35			5.58			
		Rép3	6.23						5.13			
	4min	Rép1	6.24	6.29	0.05	6.56	6.70	0.19	5.63	5.64	0.01	6.22
		Rép2	6.33			6.83			5.65			
		Rép3	6.30						5.62			
	6min	Rép1	6.48	6.46	0.03	6.70	6.90	0.28	5.08	5.98	0.12	6.26
		Rép2	6.47			7.10			6.52			
		Rép3	6.42						6.35			

Tableau 16 : Résultats des analyses du Concentré. Cobalt par différentes méthodes avec variation de temps du broyage.

1.4 Discussion & Interprétation :

On remarque que :

- Les deux "Méthodes triacides" et la méthode de la "fusion" donnent de bons résultats pour les trois types d'échantillons par rapport à la méthode eau régale. Cela est expliqué par la dissolution totale de l'échantillon par les méthodes triacides, par contre avec l'eau régale il reste toujours un résidu non attaqué.



Au fur et à mesure le temps de broyage augmente, le *pourcentage en cobalt* augmente. Donc on peut dire que la granulométrie de l'échantillon a une influence sur les différentes méthodes de mise en solution.



4- Etude statistique de l'influence de la granulométrie sur le Tv. Grillé

On utilise l'analyse de variance pour comparer les moyennes des résultats obtenus et étudier l'influence du facteur "granulométrie".

Procédure :

- ✓ Identification du facteur: Paramètre Analytique.
- ✓ Les Deux étapes préalables :
 - Tests de normalité .
 - Tests d'homogénéité des variances.

a-Test de Normalité (par Minitab)

	Eau régale			Méthode 1			Méthode 2		
	2min	4min	6min	2min	4min	6min	2min	4min	6min
	7.88	7.78	7.46	8.14	8.08	8.12	7.98	8.02	8.16
	7.94	8.11	8.03	8.12	8.12	8.02	7.96	8.07	8.24
	7.86	7.77	8.00	8.12	8.09	8.04	8.13	8.03	8.28
Moyenne	7.89	7.88	7.83	8.13	8.10	8.06	8.02	8.04	8.23
P-value	0.19	0.07	0.09	0.18	0.24	0.25	0.11	0.25	0.38
Variance	0.001	0.038	0.102	0.000	0.000	0.003	0.009	0.001	0.004

Tableau 17 : Résultats du test de normalité

Interprétation :

On remarque que $p\text{-value} > 0.05$. Donc H_0 est acceptée, Les données suivent une distribution normale.

b-Test d'homogénéité des variances (test cochron)

	S ² max	P	C observé	C critique (5%)
		$\sum_{i=1} s_i^2$		
		i=1		
Eau Régale	0.10	0.14	0.720	0.8717
Méthode 1	0.001	0.003	0.82	0.871
Méthode 1	0.01	0.01	0.67	0.871

Tableau 18 : Résultats "test cochron"

Interprétation :

Les valeurs $C_{\text{observé}} < C_{\text{critique}}$, donc l'ensemble des variances des différents temps de broyage par différentes méthodes sont homogène.

c- Table ANOVA (ANalysis Of Variance).



Une comparaison de moyennes sur deux méthode est possible grâce au test de Student. En revanche, une analyse sur trois méthodes indépendants ou plus nécessite une ANOVA



Source des variations	Méthode Eau Régale			Méthode 1			Méthode 2		
	CM	F	P	CM	F	P	CM	F	P
intra Groupes	0.003	0.075	0.928	0.003	3.144	0.116	0.038	8.65	0.017
inter groupes	0.04			0.001			0.004		
Total									

Table ANOVA

Tableau 19 : Le tableau de l'analyse des variances. "Granulométrie"

Interprétation :

Méthode eau Régale

On remarque que $F=0.075 \leq 1$, on peut conclure qu'il n'y a pas une différence entre les résultats traités par différents temps de broyage, en utilisant la méthode eau régale. Le facteur "Granulométrie" n'a pas influence sur les résultats obtenus par la méthode eau régale.

On remarque que $p=0.928 > 0.05$, donc on accepte l'hypothèse H_0 . Il n'y a pas une différence significative entre les moyennes des résultats obtenus par différents temps de broyage.

Méthode 1

On remarque que $F=3.114 > 1$, on peut conclure qu'il y a une différence entre les résultats traités par différents temps de broyage, en utilisant la 1^{ère} méthode. Le facteur "Granulométrie" a une influence sur les résultats obtenus par la 1^{ère} méthode.

On remarque que $p > 0.05$, donc on accepte l'hypothèse H_0 . Il n'y a pas une différence significative entre les moyennes des résultats obtenus par différents temps de broyage.

Méthode 2

On remarque que $F=8.65 > 1$, on peut conclure qu'il y a une différence entre les résultats traités par différents temps de broyage, en utilisant la 2^{ème} méthode. Le facteur "Granulométrie" a une influence sur les résultats obtenus par la 2^{ème} méthode.

On remarque que $p > 0.017$, donc on rejette l'hypothèse H_0 . Il y a une différence significative entre les moyennes des résultats obtenus par différents temps de broyage.

VI-Etude de l'influence de la dilution sur les résultats des analyses.

1-Préparation des échantillons

D'après les résultats obtenu au niveau de l'étude précédente, on a décidé de travailler sur un échantillon de 4kg du **Tv Grillé**, Broyé à 4min, tamisé à 80 μ m, homogénéisé et divisée de façon à avoir des échantillons de 250g selon la méthode de division « Arbre d'échantillonnage » .

Paramètre Fixé :

- Granulométrie à -80 μ m.
- Temps de broyage 4min.



Paramètre à varier :

Dans le but d'éliminer l'erreur due à la dilution (pipetage), on a décidé de varier les paramètres Analytique afin de révéler le *%en Cobalt* directement dans la solution mère.

Pour cela on change la gamme d'étalonnage et la longueur d'onde selon le tableau ci dessous:



Tableau
différents

Longueur d'onde	Gamme d'étalonnage
240.7	2.5ppm, 5.0ppm, 7.5ppm, 10ppm
346.6	25ppm,50ppm,100ppm,200ppm,300ppm,400ppm
347.4	25ppm,50ppm,100ppm,200ppm,300ppm,400ppm

19 : Les

paramètres analytique de l'AAS [12]

2-Analyses par différents paramètres Analytiques

Concentration	%		
	240.7	346.6	347.4
1	7.84	7.94	8.05
2	7.80	7.88	8.03
3	7.81	7.75	7.91
4	7.76	7.96	8.01
5	7.81	7.90	7.96
6	7.78	7.79	7.95

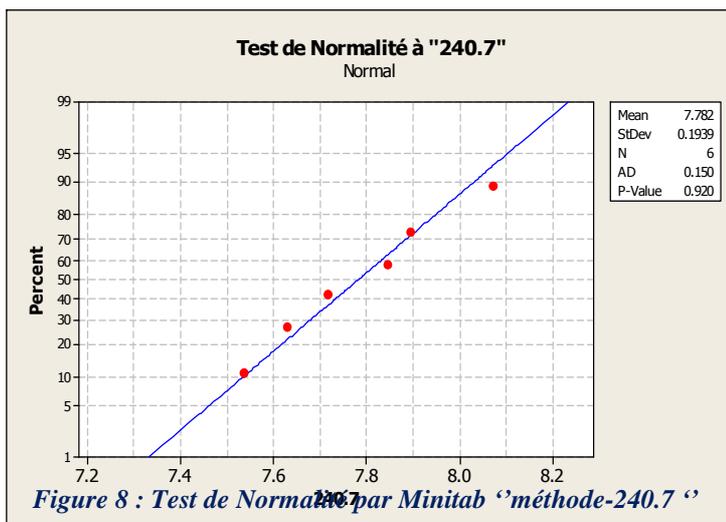
Tableau 20 : Résultats des analyses du Cobalt dans le Tv. Grillé par la 1ère méthode, dans différents conditions Analytiques

3-Etude statistique de l'influence de la dilution sur les résultats.

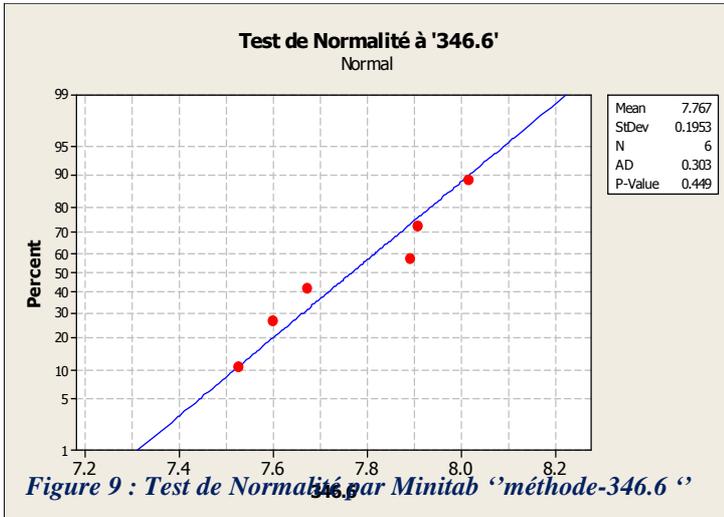
1.1Analyse de Variance

On utilise l'analyse de variance pour comparer les moyennes des résultats obtenus par les différentes conditions analytiques.

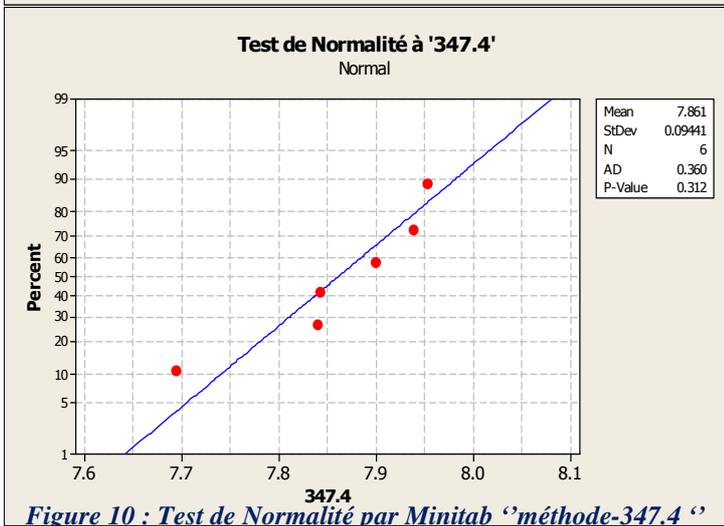
a-Test de Normalité (par Minitab)



- P-value=0.920 >0.05. Donc H0 est acceptée, Les données Sont Normales.



- P-value=0.449>0.05. Donc H0 est acceptée, Les données Sont Normales.



- P-value=0.312 >0.05. Donc H0 est acceptée, Les données Sont Normales.

b-Test d'homogénéité des variances (test cochron)

S ² max	P	C observé	C critique (5%)
	$\sum_{i=1} s_i^2$		
0.04	0.08	0.450	0.707

Tableau 21 : Résultats "test cochron"

Interprétation :

La valeur C observé < à C critique, donc l'ensemble des variances des différents méthodes sont homogène.



c- Table ANOVA (ANALYSIS OF VARIANCE).

Une comparaison de moyennes sur deux méthodes est possible grâce au test de Student. En revanche, une analyse sur trois méthodes indépendantes ou plus nécessite une ANOVA

Résultat Obtenu par (EXCEL)

Le tableau suivant permet de décrire les résultats obtenus par les différents paramètres analytiques :

Longueur d'onde	Nombre d'échantillons	Moyenne	Variance
207.4	6	7.78	0.038
346.6	6	7.77	0.038
347.4	6	7.86	0.008

Tableau 22 : Descriptif des résultats obtenu par les différents paramètres analytiques

Table ANOVA

Source des variations	CM	F	P
intra Groupes	0.0154	0.5461	0.5903
inter groupes	0.0282		
Total			

Tableau 23 : Le tableau de l'analyse des variances.

Interprétation :

On remarque que $F \leq 1$ on peut conclure qu'il n'y a pas une différence entre les résultats traités par les différents paramètres analytiques. Le facteur dilution n'a pas influence sur les résultats.

On remarque que $p > 0,05$, donc on accepte l'hypothèse H_0 . pas de différence significative entre les moyennes des différentes Paramètres Analytiques''

Conclusion :

- ❖ L'analyse des données de la présente étude indique que les échantillons analysés par la longueur d'onde $\lambda = 240.7$ donnent 7.76% du cobalt, comparativement à $\lambda = 346.6$ qui donnent 7.80% du cobalt et à $\lambda = 347.4$ qui donnent 7.84% du cobalt. La différence entre les trois groupes n'est pas significative ($F = 0.5461, p = 0,5903$). On peut donc conclure que la dilution n'influence pas sur les résultats.



V-Etude de l'exactitude de la 1^{ère} et 2^{ème} méthode de mise en solution du Tv. Grillé.

L'étude de l'exactitude des méthodes de mise en solution nécessite la détermination de :

- ✓ La fidélité (répétabilité, reproductibilité),
- ✓ La justesse,

On a réalisé une étude de répétabilité et reproductibilité pour 2 méthodes de mise en solution. On a travaillé sur le même échantillon (TV. Grillé) en réalisant 6 analyses par jour pendant 6 jours.

1-Etude de la Fidélité "Méthode 1"

1.1 Tableau des données

Echantillon	jour1	jour2	jour3	jour4	jour5	jour6
1	7.73	7.85	7.73	7.77	7.90	7.86
2	7.98	7.74	7.89	7.92	7.54	7.77
3	7.76	7.98	7.74	7.74	8.07	7.83
4	7.90	7.77	7.75	7.79	7.63	7.55
5	7.85	7.90	7.54	7.69	7.72	7.86
6	7.88	7.85	7.70	7.78	7.85	7.80
Moyenne	7.85	7.84	7.72	7.78	7.78	7.78
Ecart type	0.09	0.09	0.11	0.07	0.19	0.12
Variance	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.014

Tableau 24 : Résultats des analyses de Cobalt dans le Tv. Grillé, "Méthode1" (Avec dilution 2%)

1.2 Traitement des données

a- Normalité des données

- Les données suivent une distribution normale d'après le logiciel "Mintab"

b- Test des valeurs aberrantes

Echantillon	jour1	jour2	jour3	jour4	jour5	jour6
G_a	1.40	1.50	1.46	1.81	1.48	0.71
G_b	1.31	1.25	1.67	1.19	1.28	1.94
G (5%,10)	1.887					
G (1%,10)	1.973					

Tableau 25 : Résultat test "Grubbs simple"

Interprétation :

On remarque que tous les valeurs des rapports G_a et G_b sont inférieurs à celles de $G_{\text{tabulé}}$. Sauf, la valeur du rapport G_b du 6^{ème} jour est supérieur à la valeur lue dans la table (Grubbs simple), la valeur est considérée aberrante.



c- Test de Cochran:

	V. Obtenue	C Critique	Conclusion
S ² max	0.012	0.445	Acceptable
∑si ²	0.045		
C _{obs}	0.278		

Tableau 26 : Résultat "test cochron"

Interprétation :

La valeur C_{observé} < à C_{critique}, donc l'ensemble des variances des différents méthodes sont homogène. Vu que le test est valide, on calcul l'écart type de répétabilité et l'écart type de reproductibilité

d- Ecart type de répétabilité

Ecart type de Répétabilité S_r est calculé en divisant la somme des variances par le de jour :

Somme des variances	Nombre de jour	Ecart type de Répétabilité
0.045	6	0.09

✓ Limite de répétabilité à 95% :

$$r=2.83*S_r$$

$$r=0.25$$

Interprétation :

On trouve r=0.25, cela signifie que dans un même laboratoire, même méthode et dans le même jour, la différence maximale au risque de 5%, qui sépare 2 résultats vaut 0.25% de cobalt sur un échantillon dont la moyenne est proche de 7.97

e- Ecart type de reproductibilité

L'écart type de Reproductibilité S_R est calculé en fonction de la variance indépendante S_L² et la variance de répétabilité S_r² (voir rappels statistiques).

Variance entre les moyennes	0.004
Variance de répétabilité S _r ²	0.007
Nombre de jour	6
La variance indépendante S _L ²	0.003
Variance de reproductibilité	0.010
Ecart type de reproductibilité	0.102

✓ Limite de reproductibilité à 95% :

$$R=2.83*S_R$$



$r=0.28$

Interprétation :

On trouve $R=0.28$, cela signifie que si on fait réaliser ces mesures dans 2 jours différents, on peut s'entendre à avoir des résultats qui diffèrent au plus de 0.28% en cobalt.



f- Analyse de la variance

On effectue une analyse de variance par l'application du test "Fisher". On calcule F_{obs} en fonction des deux écarts types S_r & S_R obtenus.

La statistique de Fisher :
$$F_{obs} = \frac{S_R^2}{S_r^2} = 1.39$$

La valeur critique à $\alpha=5\%$ ($\nu_1=5, \nu_2=30$) : $F_{crit} = 2.53$

F observé	F critique	Décision
1.39	2.53	Acceptable

Conclusion :

La valeur calculée $F_{obs} < F_{crit}$, ce qui signifie que les deux écarts types sont de même ordre de grandeur et par conséquent la méthode est bien fidèle.

1. Etude de la Fidélité "Méthode 2"

1.1 Tableau des données

Echantillon	jour1	jour2	jour3	jour4	jour5	jour6
1	8.08	7.77	7.55	7.84	7.81	7.78
2	7.87	8.01	7.77	7.80	7.80	7.78
3	7.90	7.84	7.68	7.81	7.89	7.84
4	7.92	7.75	7.53	7.77	7.90	7.79
5	7.99	7.69	7.68	7.81	7.79	7.63
6	8.02	7.68	7.73	7.79	7.75	7.91
Moyenne	7.96	7.79	7.66	7.80	7.82	7.79
Ecart type	0.08	0.12	0.10	0.03	0.06	0.09
Variance	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01

Tableau 27 : Résultats des analyses de Cobalt dans le Tv. Grillé "Méthode 2", (Avec dilution 2%)

1.2 Traitement des données

a- Normalité des données

- Les données suivent une distribution normale d'après le logiciel "Mintab".

b- Test des valeurs aberrantes

Echantillon	jour1	jour2	jour3	jour4	jour5	jour6
G_a	1.47	1.80	1.14	1.56	1.29	1.32
G_b	1.15	0.88	1.32	1.42	1.24	1.71
G (5%,10)	1.887					
G (1%,10)	1.973					

Tableau 28 : Résultat test "Grubbs simple"

Interprétation :



On remarque que tous les valeurs des rapports G_a et G_b sont inférieurs à celles de $G_{\text{tabulé}}$, donc il n'y a pas de valeurs aberrantes.



c- Test de cochron:

	V. Obtenue	V. Critique	Conclusion
$S^2 \max$	0.015	0.445	Acceptable
$\sum si^2$	0.043		
C_{obs}	0.349		

Tableau29 : Résultat "test cochron"

Interprétation :

La valeur $C_{observé} < C_{critique}$, donc l'ensemble des variances des différents méthodes sont homogène. Vu que le test est valide, on calcul l'écart type de répétabilité et l'écart type de reproductibilité

d- Ecart type de répétabilité

Ecart type de Répétabilité S_r est calculé en divisant la somme des variances par le de jour :

Somme des variances	Nombre de jour	Ecart type de répétabilité
0.043	6	0.09

✓ Limite de répétabilité à 95% :

$$r = 2.83 * S_r$$

$$r = 0.25$$

Interprétation :

On trouve $r = 0.25$, cela signifie que dans un même laboratoire, même méthode et dans le même jour, la différence maximale au risque de 5%, qui sépare 2 résultats vaut 0.25% de cobalt sur un échantillon dont la moyenne est proche de 7.80.

e- Ecart type de Reproductibilité

L'écart type de Reproductibilité S_R est calculé en fonction de la variance indépendante S_L^2 et la variance de répétabilité S_r^2 (voir rappels statistiques).

Variance entre les moyennes	0.009
Variance de Répétabilité S_r^2	0.007
Nombre de mesure	6.000
La variance indépendante S_L^2	0.008
Variance de reproductibilité	0.015
Ecart type de reproductibilité	0.124

✓ Limite de reproductibilité à 95% :



$$R=2.83*S_R$$
$$r=0.35$$



Interprétation :

On trouve $R=0.35$, cela signifie que si on fait réaliser ces mesures dans 2 jours différents, on peut s'entendre à avoir des résultats qui diffèrent au plus de 0.35% en cobalt.

f- Analyse de la variance

La statistique de Fisher : $F_{obs} = \frac{S_R^2}{S_r^2} = 2.13$

La valeur critique à $\alpha=5\%$ ($\nu_1=5, \nu_2=30$) : $F_{crit} = 2.53$

F observé	F critique	Décision
2.13	2.53	Acceptable

Conclusion :

La valeur $F_{obs} < F_{crit}$ cela signifie que les deux écarts types sont de même ordre de grandeur et par conséquent la méthode est bien fidèle.



Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus lors de cette étude traitant le développement d'une nouvelle méthode de mise en solution totale du minerai BOUAZZAR (Tv. Grillé c à d Après grillage).

Ce travail a nécessité l'étude de :

- ☞ Plusieurs méthodes de mise en solution,
- ☞ L'influence des deux facteurs (Granulométrie, dilution) sur le résultat d'analyse.
- ☞ L'exactitude de la méthode

D'après le travail qu'on a réalisé, on a pu développer deux méthodes de mise en solution, étudier l'effet de deux facteurs.

La fidélité des méthodes a été étudiée par évaluation de la répétabilité et reproductibilité interne. La méthode est bien répétable et reproductible.

L'étude de l'exactitude de la méthode développée n'a malheureusement pas pu être intégralement Complétée. C'est essentiellement l'absence d'un échantillon de référence qui est la cause de ce résultat, et non la méthode en elle-même.

Avec un délai supplémentaire, il est probable de pouvoir certifiée un échantillon à travers une étude inelaboratoire, afin de pouvoir déterminer la justesse de la méthode pour compléter le travail qui a déjà été accompli.



Enfin, ce stage m'a été très utile dans la mesure où il m'a permis de prendre contact avec le monde professionnel. En effet, il a été une expérience très bénéfique et opportune car il m'a permis de confronter mes connaissances théoriques à la vie pratique et professionnelle.



Sommaire

Introduction Générale.....	1
Chapitre I: Présentation de l'organisme d'accueil	
I-MANAGEM au sein de la SNI.....	2
II-Présentation de la CTT	2
III- Présentation de REMINEX.....	3
IV- Présentation de diverses filières de MANAGEM	5
Chapitre II: <u>Description du procédé de traitement du minerai BOU-ZZER</u>	
I- La Mine de BOUAZZER.....	6
II- Description du procédé de traitement de l'usine «Hydro2».....	6
Chapitre III : Recherche Bibliographique	
I-Généralités Sur le Cobalt.....	8
1- <i>Historique</i>	8
2- <i>État Naturel</i>	8
3- <i>Producteurs</i>	8
4- <i>Propriétés Physiques</i>	8
5- <i>Propriétés chimiques</i>	9
6- <i>Utilisations</i>	9
7- <i>Comportements</i>	10
II- Techniques De Décomposition Et De Dissolution.....	10
1- <i>Décomposition Par voie humide</i>	10
2- <i>Décomposition Par voie sèche</i>	12
III-Spectrométrie d'Absorption Atomique.....	13
1- <i>Généralités</i>	13
2- <i>Principe</i>	13
3- <i>Utilisation pratique dans le cas le plus classique</i>	15
4- <i>Avantage de la Spectrométrie d'Absorption Atomique</i>	15
5- <i>Limites de la Spectrométrie d'Absorption Atomique</i>	15
IV-Diffractométrie de rayons X.....	15
1- <i>Principe</i>	15
2- <i>Méthode</i>	16
3- <i>Domaine d'application</i>	16
4- <i>Application</i>	16
V-Rappels Statistiques.....	17
VI-Validation d'une méthode Analytique.....	21



Chapitre IV : Partie expérimental	
I- Collecte, préparation des échantillons :	23
II- Caractérisation des échantillons :	24
1- <i>L'analyse du Concentré Cobalt par la diffraction des rayons X</i>	24
2- <i>L'analyse Tout venant Grillé par la diffraction des rayons X</i>	25
III-Préparation chimique des échantillons.....	25
1- <i>Les méthodes Appliquées au Laboratoire</i>	25
2- <i>Les nouvelles méthodes Appliquées</i>	27
3- <i>Domaines d'application des différentes méthodes</i>	28
IV-Traitement des échantillons par différentes méthodes.....	28
1- <i>Préparation de l'échantillon</i>	28
2- <i>Résultats des Analyses de la Mise en Solution</i> :.....	29
V- Etude de l'influence de la granulométrie sur la mise en solution.....	30
1- <i>Préparation de l'échantillon</i> :.....	30
2- <i>Analyse de la granulométrie</i>	31
3- <i>Résultats des analyses effectuées</i> :.....	31
4- <i>Etude statistique de l'influence de la granulométrie sur le Tv. Grillé</i>	33
VI- Etude de l'influence de la dilution sur les résultats des analyses.....	34
1- <i>Préparation des échantillons</i>	34
2- <i>Analyses par différents paramètres Analytiques</i>	35
3- <i>Etude statistique de l'influence de la dilution sur les résultats</i>	37
VII- Etude de l'exactitude de la 1 ^{ère} et 2 ^{ème} méthode de mise en solution du Tv. Grillé....	38
1- <i>Etude de la Fidélité "Méthode 1"</i>	38
2- <i>Etude de la Fidélité "Méthode 2"</i>	40
Conclusion générale.....	43
Bibliographie	
Annexe	



Introduction Générale

Le cobalt a une importance économique remarquable à l'échelle mondiale par son utilisation dans l'élaboration des matériaux à haute performance (bonne résistance au température, à l'abrasion, à l'usure, à la corrosion, bonne limite d'élasticité).

De même ses dérivés sont utilisés dans:

- ✚ les appareillages électroniques,
- ✚ les industries chimiques (catalyseurs, fabrication synthétique de l'essence..),
- ✚ la fabrication des matériaux magnétiques.

La production du cobalt se fait souvent par des procédés hydro-métallurgiques ou la dernière étape de la récupération est généralement l'électrolyse, dans le but de savoir la teneur en cobalt du tout-venant grillé avant le traitement, l'objectif de ce sujet s'inscrit dans cette optique et consiste à revoir la méthode de mise en solution utilisée pour le minerai BOUAZZER en vue d'en améliorer cette mise en solution.

La réalisation de cette analyse chimique, devenue très rapide avec les progrès de L'instrumentation analytique, par contre *la mise en solution* n'a pas bénéficié des progrès aussi spectaculaires que l'analyse Chimique proprement dite. Vu que les résultats des analyses sont d'une importance majeure, elle a cependant son importance car elle permet d'obtenir un milieu vraiment homogène compatible avec les méthodes analytiques actuelles. Des progrès très significatifs ont été obtenus pour la rendre plus rapide, mais la variété des matériaux est telle que cette étape est encore suffisamment complexe pour que certains essayent de s'en affranchir.

Le présent travail a été effectué au sein du laboratoire CTT (Compagnie de Tifnout Tiranimine) et au centre de Recherche REMINEX, qui sont des filiales du groupe minier MANAGEM, groupe opérant dans l'exploitation minière et hydro-métallurgique et présent au Maroc et à l'international.

Ce Rapport est structuré en quatre chapitres:

Après une introduction générale, le *premier chapitre* est consacré à une présentation de l'organisme d'accueil, à savoir le Groupe MANAGEM et précisément ses deux entités: CTT et le Centre de recherche REMENIX.

Le *deuxième chapitre*, est dédié à la description du procédé de traitement du minerai BOUAZZAR. Le *troisième chapitre* est consacré à une étude bibliographique.

Le *quatrième chapitre* est consacré à la présentation des résultats des essais effectués et leur interprétation. Enfin, une conclusion générale.



Chapitre I: Présentation de l'organisme d'accueil

I- MANAGEM au sein de la SNI



MANAGEM, groupe industriel à vocation minière, développe depuis plus de 80 ans ses activités au Maroc et à l'international. Opérant dans la valorisation des substances minérales, MANAGEM démontre chaque jour son expertise dans chacune de ses activités. [1]

Deux métiers caractérisent l'activité de **MANAGEM** :

Exploitation minière :

Cette activité comprend l'extraction, la concentration et la commercialisation de différents minerais. MANAGEM, exploite plusieurs gisements et des produits concentrés aussi variés tel que le *cobalt*, *Zinc*, *Plomb*, *Cuivre* et *Fluorine* et les métaux précieux à savoir *l'Or* et *l'Argent*. Le développement minier de MANAGEM se poursuit à travers plusieurs projets au Maroc et à l'international notamment en Afrique [2].

L'hydrométallurgie :

MANAGEM s'est spécialisé dans le traitement des matières complexes et dans la production de *cathodes de cobalt*, *Oxyde de Zinc*, *le sulfate de cuivre*, *sulfate de nickel* et *trioxyde d'arsenic*.

Le groupe s'appuie sur ses équipes du centre de recherche et de l'ingénierie pour poursuivre son développement dans ce métier.

Pour assurer les performances et le développement de ces deux activités, MANAGEM s'appuie sur ses entreprises de services spécialisées dans l'exploration, la recherche et développement, l'ingénierie, les sondages et les travaux miniers [2].

II-Présentation de la CTT (Compagnie de Tifnout Tighanimine) :

La (CTT) Implanté à Guemassa à proximité immédiate de la (CMG) et à 35 Km du Sud-Ouest de Marrakech allant à Amizmiz, CTT Bou Azzer est l'une des plus anciennes mines de MANAGEM.

La CTT Guemassa gère le complexe hydro-métallurgique de MANAGEM, elle est constituée d'une unité de grillage et de plusieurs unités hydro-métallurgiques pour la production de *Cathodes de Cobalt*, *Sulfure de Nickel*, *Anhydride d'arsenic*, *Sulfate de cuivre* et *d'Oxyde de zinc* [3].



La CTT-GUEMASSA dispose de cinq unités de productions, celles-ci sont :

L'hydro 1	<ul style="list-style-type: none">Dédié à la production de cathodes du cobalt à partir d'anciens rejets de la mine BOUAZZER, située au sud d'Ouarzazate. Cette unité est remplacée actuellement par une nouvelle unité dédiée à la production de l'oxyde du cobalt.
L'unité de grillage	<ul style="list-style-type: none">Produit le trioxyde d'arsenic et le concentré du cobalt grillé qui alimente l'usine Hydro2.
L'hydro 2	<ul style="list-style-type: none">Démarré afin d'augmenter la capacité de production des <i>cathodes de cobalt</i>. Elle a permis de multiplier par cinq la production globale à partir du <i>concentré du cobalt grillé</i> provenant de l'unité de grillage. Cette structure contient l'unité de nickel.
L'unité cuivre sommital	<ul style="list-style-type: none">Cette unité produit des cristaux de <i>sulfate de cuivre</i> à partir d'un minerai riche en cuivre extrait de la mine de Hajjar, Située sur le site de Guemassa.Actuellement cette unité traite les hydroxydes du cobalt de BOUAZZER et contribue à la production de l'unité Hydro2.
L'unité calamine	<ul style="list-style-type: none">Cette unité produit <i>l'oxyde de zinc</i> de très haute pureté à partir des concentrés riches en zinc, acheminés depuis des carrières situées dans la région d'errachidia, ainsi que d'autres provenances de la région de Taza.
L'unité CIL	<ul style="list-style-type: none">Cette usine est dédiée à la production du charbon chargé en or. Le minerai traité est constitué des rejets de l'unité Hydro2 ainsi que des minerais acheminés de Bleida.

Tableau 29 : Les cinq unités de productions à CTT-GUEMASSA [3]

III- Présentation de REMINEX :

Le centre de recherche REMINEX, Créé en 1990, dispose un savoir-faire dans la découverte et la mise en valeur de gisements miniers, la mise au point des procédés de traitement, les études techniques et économiques, l'ingénierie et la maîtrise d'œuvre des projets miniers et industriels [2].

Le centre de recherche dispose de plusieurs laboratoires :

Recherche et développement :	Analyse et caractérisation :
-------------------------------------	-------------------------------------



<ul style="list-style-type: none">• -Laboratoire hydrométallurgie.• -Laboratoire bio-hydrométallurgie.• -Laboratoire électrochimie.• -Laboratoire minéralurgie.• -Laboratoire microbiologie.	<ul style="list-style-type: none">• Laboratoire SAA.• Laboratoire ICP.• Laboratoire de caractérisation minéralurgique.• Diffraction des rayons X, microscopie Electronique à balayage MEB.• Laboratoire des eaux.• Chromatographie, fluorescence X.• Laboratoire de caractérisations physico-chimiques.
--	---

Tableau 30 : Répartition des laboratoires constituant les deux départements de REMINEX [2]



REMINEX est organisé autour de 3 entités :

✚ **REMINEX Exploration :**



- *REMINEX Exploration* prend en charge les travaux de géologie appliqués et ceux de recherche minière sur les projets au Maroc comme à l'international.

✚ **Le Centre de Recherche REMINEX :**



- *Le Centre de Recherche REMINEX* Dispose des laboratoires équipés d'installations à la pointe de la technologie pour effectuer des analyses et essais physico-chimiques. Ainsi qu'une usine pilote de grande capacité pour les essais à taille semi-industrielle.
- Toutes les prestations du centre de recherche sont certifiées suivant la norme 'ISO 9001' version 2000. Les analyses sont accréditées selon la norme 17025 auprès du COFRAC.

✚ **REMINEX Ingénierie :**



- *REMINEX Ingénierie* est une société d'ingénierie et de management de projets, Met à la disposition de ses clients ,au Maroc et à l'étranger, une gamme complète de services d'ingénierie, de gestion de projet, de conseil et d'assistance technique dans les domaines miniers, hydro métallurgiques et industriels.
- Les services de «REMINEX ingénierie» couvrent toutes les phases de développement d'un projet, depuis les études de faisabilité jusqu'à la mise en service des installations. Elle a réalisé tous les projets de développement miniers et hydro-métallurgiques du groupe MANAGEM.



IV- Présentation de diverses filières de MANAGEM :

✚ *Les filiales opérationnelles du groupe :*

Les filières opérationnelles du groupe MANAGEM est présenté dans la Figure1.



Figure 11 : Les filières Opérationnelles du groupe MANAGEM au Maroc [3]

CMG :

La **Compagnie Minière de Guemassa (CMG)**, exploite le gisement polymétallique de Hajjar, à 30 km de Marrakech .elle produit des concentrés de **zinc, de plomb et de cuivre**.

Depuis juillet 2004, CMG a mis en exploitation le gisement polymétallique de draa Sfar, à 15 Km de Marrakech, pour renforcer et soutenir la production du site de Hajjar.

SMI :

La Société Métallurgique d'Imiter (SMI) exploite le gisement métallique d'argent d'Imiter, situé à 150 Km à l'Est d'Ouarzazate .Elle produit des lingots d'argent métal d'une pureté de 99.5%.

SAMINE :

La Société Anonyme d'Entreprises Minières (SAMINE), exploite le gisement d'El Hamman situé à 80 Km de Meknès. Elle est parmi les premières entreprises minières productrices de fluorine dans le monde.

AGM :

Akka Gold Mining (AGM) Située à 280 Km au Sud-Est d'Agadir, extrait de l'Or métal du gisement aurifère d'Iourin depuis.

✚ *Les filiales spécialisées dans les services :*

TECHSUB :

La société de services TECHSUB gère deux activités principales :

- Les **sondages**, pour lesquels elle dispose de moyens nécessaires à la reconnaissance géologique et géotechnique des terrains ;



- Les **travaux souterrains**, pour lesquels elle développe de nouvelles technologies de creusement fiables et adaptées à tous les types de sols.

[REMINEX](#)

Chapitre II: Description du procédé de traitement du minerai BOUZZER

I- La mine de BOUZZER

La mine de BOUZZER est située dans la partie centrale de l'Anti-Atlas Marocain à 120 Km au Sud-Est de Ouarzazate. Elle est caractérisée par sa constitution de plusieurs gisements indépendants se répartissant sur une zone d'environ cinquante kilomètres de long. Chaque gisement a des caractéristiques qui lui sont propres. La figure 2 présente la localisation de la mine de BOUZZER [4]

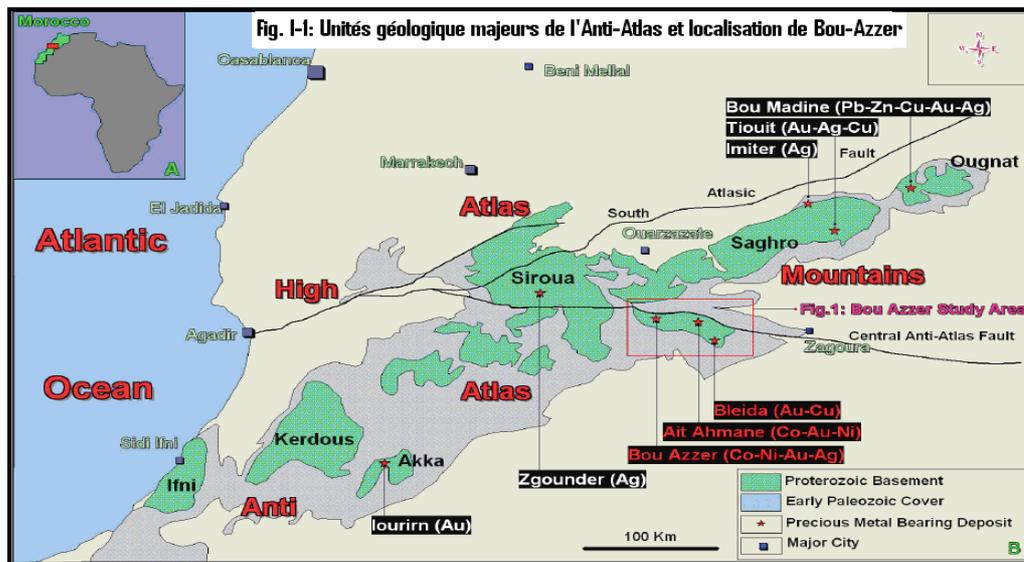


Figure 12 : Localisation de la mine de BOUZZER [4]

II- Description du procédé de traitement de l'usine «Hydro2»

Le traitement hydro métallurgique est un procédé de traitement des métaux par voie liquide. Il consiste à mettre en solution les différents métaux contenus dans un minerai afin de les séparer pour les valoriser.

Elle comprend les étapes suivantes :

1-Prétraitement

Cette opération consiste à conditionner le métal sous une forme plus lixiviable. Divers types de prétraitement sont effectués :

Grillage

Le procédé de **Grillage** a été mise au point pour être adapté au minerai d'arséniates de cobalt provenant de **Bou-Azzer**. Il permet:

- Diminution la quantité d'Arsenic jusqu'à 15 % du tout-venant;



- Désulfuration du minerai par la formation d'oxydes. Les minerais sulfurés tels que la blende (ZnS) et la galène (PbS) sont grillés pour former des oxydes et du dioxyde de soufre (SO₂) qui sera transformé en acide sulfurique employé, comme agent de lixiviation.

Préparation mécanique

La **préparation mécanique** «Broyage» consiste à réduire la granulométrie du tout-venant afin de faciliter la lixiviation.



2-Lixiviation

Elle consiste à mettre en solution, sous forme ionique, le ou les métaux recherchés. Ce protocole consiste à faire une attaque directe du tout venant avec le H_2SO_4 .

3-Purification

La purification consiste en une séparation des éléments gênants de la solution mère issue de la lixiviation, vue que La solution contient des impuretés qui peuvent perturber ou nuire l'élaboration du métal ou sa pureté.

4-Extraction-Déextraction.

La solution finalement obtenue après élimination des impuretés (Fe, As, Cu) est riche en Co, mais contient aussi du Ni et du Zn, subit une séparation par extraction liquide-liquide par utilisation du Cyanex, un solvant organique, qui entre à contre-courant avec la phase aqueuse à pH=5 en 4 étages en permettant ainsi au solvant de se charger en Cobalt.

Dés-extraction : consiste à libérer le Cobalt, par l'intermédiaire d'une solution acide épuisée de l'électrolyse.

5-Unité d'électrolyse

C'est la dernière étape du traitement hydro-métallurgique. Le circuit de l'électrolyse dispose de 20 cellules identiques comportant chacune 16 cathodes en inox de surface actif $S= 1,05 - 1,1 m^2$, et 17 anodes en plomb alimentées en série par un courant variant entre 7500 – 9600A avec une $dpp=6V$. La capacité unitaire d'une cellule est de $8,22 m^3$.

Le débit d'alimentation en solution est de $2 m^3/H$, le soutirage de la solution épuisée est de $0,91 m^3/h$ et $1 m^3/H$ pour le débordement.

Le cobalt après dépôt, est décollé depuis les cathodes d'inox, cisailé et mis en fûts, comme un produit fini de haute pureté (99,98 %), pour être expédié à l'étranger.

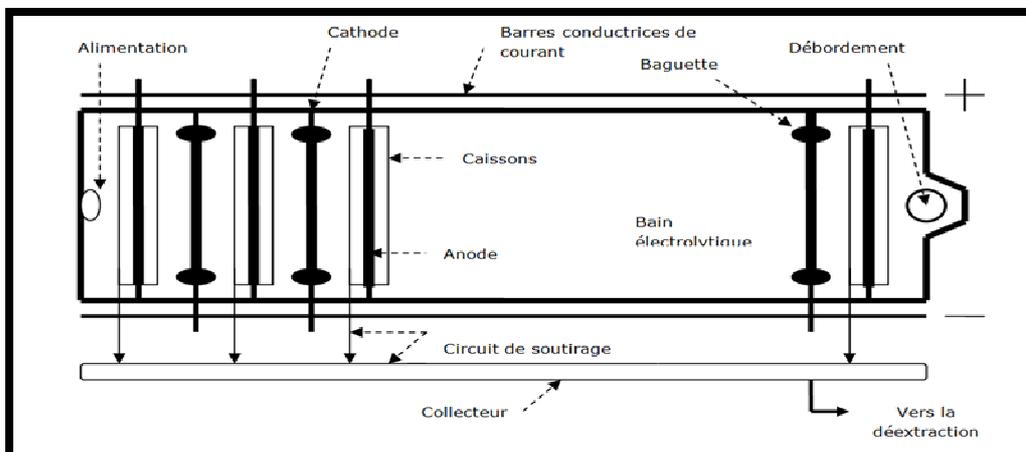




Figure 13 : Schéma représentatif d'une cellule d'électrolyse (vue de haut)



Chapitre III : Recherche Bibliographique

I-Généralités Sur le Cobalt

1-Historique



Le cobalt a été découvert et isolé en 1735 par le chimiste suédois George Brandt dans un minerai que les mineurs de Saxe ne savaient pas traiter le croyant ensorcelé, ils l'avaient appelé Kobald signifiant « esprit mauvais ». Ce n'est qu'en 1739 qu'il fut identifié en tant qu'élément chimique [5].

Le cobalt représente environ 0,001 à 0,002 % de la croûte terrestre. Il est le 30^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre.

Il appartient à la famille IX de la classification périodique des éléments chimiques et à la «série de transition» qui réunit le fer, le cobalt et le nickel, éléments qui montrent des analogies certaines dans leurs propriétés physiques et chimiques.

Les minerais du cobalt sont très nombreux et de natures différentes. On le trouve seul, sous forme d'oxydes, de carbonates, de sulfures, d'arséniures, d'arséniures de soufre ou associé au cuivre ou au nickel. Il peut être seul ou associé au nickel, l'argent au plomb, au cuivre ou fer.

Les principaux minerais sont la cobaltite (CoS_2 , CoAs_2), la smaltite (CoAs_2) et la linnéite (Co_3S_4) [5].

3-Producteurs

Le cobalt se trouve en quantités exploitables dans plusieurs pays dont 18 sont actuellement producteurs: Australie, Botswana, Brésil, Belgique, Canada, Chine, Cuba, France, Finlande, Japon, Maroc, Nouvelle Calédonie, Norvège, Russie, Afrique du sud, Ouganda, RDC et Zambie [5].

4-Propriétés Physiques

Le cobalt, de symbole chimique Co, de numéro atomique $Z = 27$ et de masse atomique $M = 58,933 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, dont la densité est 8,9 est un métal de couleur blanc grisâtre à la température ordinaire, il est cristallisé dans le système hexagonal, alors qu'au dessus de 425°C , il est cristallisé dans le système cubique à faces centrées. Il fond à 1495°C et bout vers 2900°C .



A la température ordinaire, il est cristallisé dans le système hexagonal, alors qu'au dessus de 425°C, il est cristallisé dans le système cubique à faces centrées [6].

Les propriétés physiques des principaux composés minéraux du cobalt sont reprises dans le tableau suivant :

Nom	N° CAS	M _{mol}	Solubilités	T _{fusion}	T _{éb à la pres. atm.}	D ₄ ²⁰	Aspect
Co	7440-48-4	58,93	Insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels	1 495 °C	2 900 °C	8,9	Poudre cristalline grise, sans odeur
CoSO₄ ⁽¹⁾	10124-43-3	155	Soluble dans l'eau (36,2 g/100 ml à 20 °C)	735 °C (décomposition)		3,71	Cristaux rose à bleu pâle, sans odeur
CoSO₄, 7 H₂O	10026-24-1	281,1	Soluble dans l'eau (60,4 g/100 ml à 3 °C), le méthanol	96,8 °C	420 °C perd 7 H ₂ O	1,95	Cristaux rouge
CoO	1307-96-6	74,93	Insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels, soluble dans les acides forts	1 935 °C		6,45	Cristaux brun-vert à gris
CoS	1317-42-6	91	Insoluble dans l'eau, peu soluble dans les acides forts	> 1 116 °C		5,45	Cristaux bleu-argenté à gris
CoCl₂ ⁽²⁾	7646-79-9	129,84	Soluble dans l'eau (45g/100 ml à 7 °C), l'éthanol, le méthanol, l'acétone	735 °C	1 049 °C	3,36	Cristaux bleu pâle, d'odeur légèrement piquante, hygroscopiques
CoCl₂, 6 H₂O	7791-13-1	237,93	Très soluble dans l'eau (76,7 g/100 ml à 0 °C), l'éthanol, soluble dans l'acétone	86 °C	110 °C perd 6H ₂ O	1,92	Cristaux rose à grenat
CoF₂ ⁽³⁾	10026-17-2	96,94	Peu soluble dans l'eau, insoluble dans les solvants organiques usuels	1100-1200 °C	1 400 °C	4,45	Cristaux rose
CoCO₃ ⁽⁴⁾	513-79-1	118,94	Pratiquement insoluble dans l'eau, soluble dans les acides minéraux	Décomposition entre 427 °C et 477 °C		4,13	Cristaux rose clair
Co(NO₃)₂ ⁽⁵⁾	10141-05-6	182,96	Très peu soluble dans l'acide nitrique	Décomposition vers 100-105 °C		2,49	Cristaux rose pâle
Co(NO₃)₂, 6H₂O	10026-22-9	291,04	Très soluble dans l'eau (133,8 g/100 ml à 0 °C), soluble dans l'éthanol et l'acétone	55-56 °C	55 °C perd 3 H ₂ O	1,87	Cristaux rose

Tableau 31 : Les propriétés physiques des principaux composés minéraux du cobalt [6]

5-Propriétés chimiques

A température ordinaire, le cobalt est un produit très stable, pratiquement inoxydable. Il s'oxyde néanmoins en présence d'air sec ou humide à des températures supérieures à 300°C.

Le cobalt est fortement corrodé par l'acide fluorhydrique concentré ou dilué ainsi que par l'acide ortho phosphorique dilué.

De nombreux métaux (Fe, Ni, Cr, Cu...) donnent des alliages avec le cobalt fondu [6].

6-Utilisations

Le cobalt et ses composés minéraux ont diverses applications industrielles :

- ✓ Fabrication de nombreux alliages (aéronautique, électronique, aimants, prothèses...);
- ✓ Fabrication de pigments pour le verre et les céramiques;
- ✓ Fabrication de siccateurs et de pigments dans l'industrie des peintures et vernis;
- ✓ Utilisé comme catalyseurs en chimie organique;



✓ fabrication des fertilisants, additifs alimentaires pour animaux [6].



7-Comportement

Dans l'eau

- ✓ Le cobalt est insoluble dans l'eau froide ou chaude.
- ✓ Dans les rivières, lacs, estuaires ou eaux marines, le cobalt est adsorbé en grande quantité par les sédiments. On le retrouve précipité. Sous forme de carbonate ou d'hydroxyde, ou bien avec les oxydes des minéraux présents.
- ✓ Le pH du milieu influence la distribution du cobalt : plus le pH est élevé, plus le cobalt est complexé, en particulier avec des carbonates, aux dépens du cobalt libre. L'adsorption du cobalt, par les sédiments augmente elle aussi avec le pH.
- ✓ Un milieu acide favorise le cobalt sous forme libre.

Dans les sols

- ✓ Le cobalt est fortement et rapidement adsorbé sur les oxydes de fer et de manganèse, ainsi que sur les argiles et la matière organique. La distribution dans les sols est très dépendante de la formation d'oxydes de fer et de manganèse.
- ✓ A cause de ces phénomènes d'adsorption, le cobalt ne migre pas en phase soluble.
- ✓ Les sols les plus acides sont ceux qui adsorbent le moins de cobalt, tandis que l'adsorption est maximale pour un pH compris entre 6 et 7.

II-Techniques De Décomposition Et De Dissolution

La mise en solution est une méthode destructive de l'échantillon qui s'effectue le plus souvent en 2 étapes car elle nécessite un changement de milieu. L'attaque demande un milieu très agressif, ensuite la reprise ou solubilisation du résidu d'attaque qui permet d'obtenir un milieu compatible avec l'appareillage et les méthodes analytiques, l'attaque peut s'effectuer soit par des acides soit par des fondants.

Le choix du mode de décomposition est très important, il doit se faire suivant la composition minéralogique de l'échantillon et suivant les éléments à déterminer.

En général, on peut grouper en deux parties distinctes les divers processus d'attaque des minerais :

1-Décomposition Par voie sèche.

2-Décomposition Par voie Humide.

1-Décomposition Par voie humide.

L'utilisation d'acides forts concentrés et à chaud est le processus le plus général, de même que l'utilisation combinée d'agents acides concentrés et oxydants divers pour les minéralisations par voie humide de matériaux contenant des produits organiques.

Les reprises s'effectuent soit par des acides diluées à partir du résidu sec, soit par simple dilution dans l'eau avant les dosages.

La décomposition par voie humide Elle permet en effet :

- ✓ Conserver ou non la silice dans les solutions.
- ✓ D'effectuer des minéralisations oxydantes ou non, en milieu ouvert ou fermé, en étuve ou en four à micro-ondes, pour détruire les matières organiques.



-
- ✓ D'effectuer des attaques complètes ou des dissolutions partielles ou sélectives pour la détermination d'un élément, d'une espèce minéralogique ou des différentes formes physico-chimiques d'un élément. [8]



1.1 Les principaux acides utilisés

a-Acide fluorhydrique ^[9]

L'acide fluorhydrique HF est disponible en solution à 40 et 48 %, de densités respectives 1,13 et 1,16 et de normalités environ 23 et 28 N, il bout à 112 °C.

L'acide fluorhydrique HF présente *deux avantages intéressants*:

- ✓ La propriété de dissoudre facilement la silice SiO₂ pour donner l'acide hexafluorosilicique H₂SiF₆ soluble en solution acide et Il permet d'enlever la silice des solutions par volatilisation sous forme de SiF₄.
- ✓ C'est le seul acide qui permet de dissoudre facilement la plupart des matériaux silicatés.

Deux raisons principales limitent l'utilisation d'HF :

- ✓ Certains sels comme Mg, Ca sont peu solubles en milieu HF.
- ✓ C'est l'acide le plus dangereux non seulement pour la verrerie, mais surtout pour les analystes. C'est pourquoi HF est habituellement mélangé avec d'autres acides.

b-Acide chlorhydrique ^[9]

L'acide chlorhydrique HCl est disponible en solution à 32 et 37 %, de densités et normalités respectives de 1,16 et 1,19, 10 et 12 N. Il bout à 110 °C.

L'acide chlorhydrique HCl est utilisé pour mettre en solution de nombreux chlorures sauf ceux de Pb(II), Tl(I), Cu(I), Ag(I), Hg(I). HCl est rarement utilisé seul pour les mises en solution. Par contre, il est très utilisé pour la reprise des attaques car c'est le milieu acide généralement préféré actuellement à cause des techniques de flamme, les effets des interférences étant plus faibles qu'avec l'acide sulfurique ou nitrique.

c-Acide nitrique ^[9]

L'acide nitrique HNO₃ est habituellement disponible en solution à 68 %, de densité 1,41 et de normalité environ 15 N. Il bout à 120 °C.

L'acide nitrique HNO₃ est un oxydant, Il est utilisé pour :

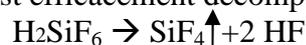
- ✓ La **mise en solution des nitrates des sulfures et arséniures** y compris la pyrite.
 - ✓ La mise en solution de la plupart des métaux et pour l'oxydation des matières organiques.
- Le mélange HNO₃/HCl dans un rapport 1/2 est appelé eau régale et présente des applications spécifiques dans la dissolution de l'or et des éléments du groupe du Platine.

d-Acide perchlorique ^[9]

L'acide perchlorique HClO₄, le plus fort des acides connus, est habituellement disponible en solution à 70 %, de densité 1,67 et de normalité environ 12 N, Il bout à 203 °C.

Le principal rôle de l'acide perchlorique est d'augmenter sensiblement la température d'ébullition du mélange d'acides (HClO₄ à 70 % bout à 200 °C). Cela a deux conséquences :

- ✓ l'acide fluorosilicique est efficacement décomposé aux températures plus hautes :





- ✓ HF lui-même est progressivement évaporé du mélange puisque l'azéotrope HF-H₂O bout à 112 °C.
- ✓ D'autres fluorures peuvent également être perdus par volatilisation.

Les perchlorates sont normalement très solubles sauf ceux des alcalins K, Rb, Cs.



Avec l'arrivée des techniques de flamme, HClO_4 a remplacé avantageusement H_2SO_4 , car les perchlorates sont solubles à froid en milieu HCl dilué et la reprise des attaques est en général plus rapide.

e-Acide sulfurique ^[9]

L'acide sulfurique H_2SO_4 est disponible à une concentration de 95-98 %, proche d'un réactif anhydre, de densité 1,84 et de normalité 36 N. Cet acide bout à 300 °C.

L'acide sulfurique est maintenant beaucoup moins utilisé pour les mises en solution car il provoque des effets dépresseurs sur le signal des éléments analysés par SAA et beaucoup de sulfates sont peu solubles.

L'acide sulfurique concentré et chaud a des propriétés oxydantes, mais en solution diluée de moitié (environ 18 N), il est utilisé comme acide neutre en mélange avec HF pour le dosage du Fe(II) dans les roches et les minéraux silicatés.

2-Décomposition Par voie sèche ^[9]

Appelé encore la mise en solution par fondants, Cette méthode à été utilisée pour les matériaux quasiment insolubles dans les acides, mais avec l'avènement des méthodes comme la SAA, l'ICP-AES et l'ICP-MS, la fusion avec les borates alcalins a tendance à se généraliser.

Les fondants permettent de transformer l'échantillon en un produit soluble soit dans l'eau, soit dans un acide dilué.

Cette opération ne s'effectue pas sans risques. Il peut se produire soit des gains par contamination, soit des pertes.

Les fondants les plus fréquemment utilisées sont :

- Na_2CO_3 .
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$.
- Na_2O_2 .
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2$.
- NaOH et ou KOH .
-

Et plus occasionnellement :

- NaOH et ou $\text{KOH} + \text{Na}_2\text{NO}_3$ ou KNO_3 .
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + (\text{B}_2\text{O}_3$ ou H_3BO_3 ou $\text{NaNO}_3)$.
- $\text{KHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$.
- LiBO_2 .
- $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Méthode Décomposition Par voie sèche

Le tableau ci-dessous résume différents conditions de décomposition par voie sèche :

Fondants	Masse Echantillon	Masse Fondant	Type de Creuset	Chauffage *** Temps	Remarques
Na_2CO_3	0.5g à 1.0g	6 à 8 x(masse échantillon)	Pt 30ml	Lent, jusqu'à dégagement complet du CO_2 (890°C)	-Dissoudre dans l'eau ou l'acide.
$\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{K}_2\text{CO}_3$ (1 :1)	0.5g à 1.0g	6 à 8 x(masse échantillon)	Pt 30ml	Lent, jusqu'à dégagement complet du CO_2 (700°C)	-Dissoudre dans l'eau (acidifier et chauffer au besoin).
Na_2O_2	0.5g à 2.0g	5 à 10x(masse échantillon)	Zr 30ml	Chauffer à 700 °C Pendant 10min	-Dissoudre dans l'eau (acidifier et chauffer au besoin).
$\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{Na}_2\text{O}_2$ (6 :2) , (6 :3) (6 :4)	0.5g à 2.0g	5 à 10x(masse échantillon)	Zr 30ml	Chauffer à 700 °C Pendant 10min	-Dissoudre dans l'eau (acidifier et chauffer au besoin).
NaOH ou KOH	0.2g à 0.5g	5 à 20x(masse échantillon)	Ag Ou Ni	Chauffer (5à10 minute) Accroître la température (400 à 500 °)	Dissoudre dans l'eau (acidifier et chauffer au besoin).

Tableau 32 : Description des différentes Méthodes par voie sèche

III-Spectrométrie d'Absorption Atomique

1-Généralités ^[10]



La spectrométrie par absorption permet de doser une soixantaine d'éléments Chimiques à l'état de traces (quelques mg/litre). L'analyse se base sur l'absorption de Photons par des atomes à l'état fondamental, et on utilise à cet effet en général des solutions.

La méthode est :

- Quantitative.
- Relative: il faut donc tracer une courbe d'étalonnage.

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution, Le principe est le suivant:

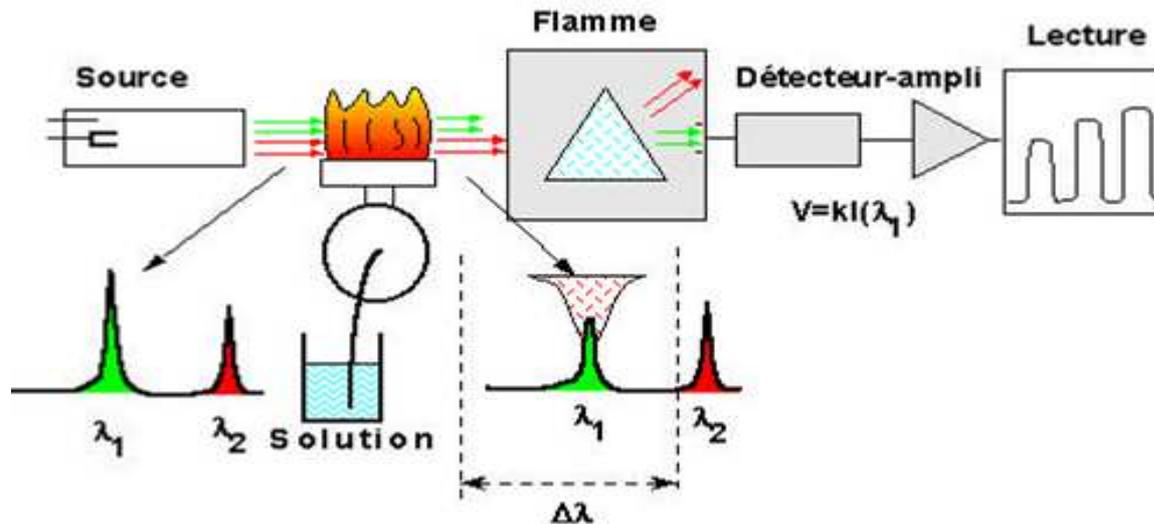


Figure 14 : principe de la spectrophotométrie d'Absorption ATOMIQUE [10]

- La source de lumière délivre un rayonnement constitué des raies caractéristiques de l'élément qui la compose donc de l'élément à analyser.
- La solution contenant les ions à doser est aspirée à débit constant dans un nébuliseur pneumatique.
- La solution est ainsi envoyée sous la forme d'un brouillard dans une flamme (acétylène/air).
- Les ions en solution vont alors passés à l'état d'atome (atomisation) si la température de la flamme est suffisante.
- On envoie sur la flamme un rayonnement de longueur d'onde spécifique de l'atome à analyser.
- On mesure l'absorbance, celle-ci étant proportionnelle à la quantité d'atome dans la flamme donc d'ion en solution.
- Cela permet le dosage de l'analyte (après avoir réalisé une courbe de calibration).
- Le détecteur, mesure l'intensité transmise, on mesure l'intensité transmise avec échantillon I et sans échantillon (solvant seul) I_0 , on définit les grandeurs suivantes :

La transmittance :
$$T = \frac{I}{I_0}$$

Le pourcentage de transmission:
$$T = 100 \left(\frac{I}{I_0} \right) \%$$

Le pourcentage d'absorption:
$$\% A = 100 - \%T$$

L'absorbance :
$$A = \frac{\log I_0}{I}$$

L'absorbance est la grandeur la plus utile puisqu'elle est proportionnelle à la concentration en espèce absorbante dans le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert



A=ε.L.C



Avec :

ϵ : Le coefficient d'absorption

L : La longueur du trajet optique (longueur de la flamme ou du four en graphite)

C : La concentration en espèce absorbante.

3-Utilisation pratique dans le cas le plus classique

L'élément à doser doit être en solution diluée. La spectrométrie permet en effet un dosage d'élément sous forme de traces (parties par million ou mg/l). La lampe à utiliser doit émettre des photons dont l'énergie correspond à l'excitation d'un atome (lampe à cathode creuse mono élément).

Le spectromètre doit être préalablement étalonné: l'absorption est convertie par l'appareil en absorbance (ABS) qui est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. On trace une droite d'étalonnage ABS en fonction de la concentration connue des solutions étalonnées. On reporte ensuite sur cette droite l'ABS obtenue pour la solution étudiée, ce qui permet d'en déterminer la concentration.

4-Avantages de la Spectrométrie d'Absorption Atomique ^[9]

Cette méthode présente de nombreux avantages:

- Elle est très sélective, il n'y pas d'interférences spectrales ou alors elles sont connues.
- La technique est simple si on sait préparer les solutions initiales.
- Elle est très documentée : tous les pièges sont connus et répertoriés dans le COOK BOOK livré avec l'appareil!
- Elle est peu chère.

5-Limites de la Spectrométrie d'Absorption Atomique ^[9]

On peut noter un certain nombre de limites :

- Pour des raisons technologiques et non de principes, certains éléments, Comme les gaz rares, les halogènes ne peuvent être analysés par spectrométrie, leur énergie d'absorption n'étant pas comprise entre 180 et 1000 nm.
- Les concentrations doivent être à l'échelle des traces afin de rester dans le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert, car sa dynamique est limitée.
- L'existence d'interférences chimiques sévères complique parfois (exemple: calcium / phosphore) .
- L'aspect non qualitatif de la technique impose la connaissance des éléments à doser afin de choisir la source adaptée.
- Les réglages préliminaires se basent sur des paramètres qui ne sont pas toujours indépendants.

IV-Diffractométrie de rayons X ^[17]

1-Principe



La **crystallographie aux rayons X** ou **diffractométrie de rayons X (DRX)**, on utilise aussi souvent l'abréviation anglaise **XRD** pour *X-ray diffraction*) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la



matière crystalline, on parle aussi de **radiocristallographie**. Pour les matériaux non-cristallins, on parle de diffusion.

Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui rencontre le cristal provoquant la dispersion du faisceau lumineux dans des directions spécifiques. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons réfractés, il est possible d'obtenir une image tridimensionnelle de la densité électronique dans le cristal. À partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal peut être déterminée, ainsi que leurs liaisons chimiques, leur entropie et d'autres informations.

L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le **diagramme de diffraction** ou **diffractogramme**.

2-Méthode

On prépare l'échantillon sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. On envoie des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X.

3-Domaine d'application

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle ne fonctionne que sur la **matière cristallisée** (minéraux, métaux, céramiques, polymères semi-cristallins, produits organiques cristallisés), mais pas sur la **matière amorphe** (liquides, polymères amorphes, verres) ; toutefois, la matière amorphe diffuse les rayons X, et elle peut être partiellement cristallisée, la technique peut donc se révéler utile dans ces cas-là. Par contre, elle permet de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute, mais une forme de cristallisation différente, par exemple de distinguer les différentes silices (qui ont toutes la même formule brute SiO_2 : quartz, cristobalite...), les différents aciers (acier ferritique, austénite...) ou les différentes aluminés (qui ont toutes la même formule brute Al_2O_3 : corindon/alumine α , γ , δ , θ ...).

4-Application

La technique est utilisée pour caractériser la matière. Cela concerne :

La recherche : lorsque l'on crée un nouveau matériau (souvent des céramiques), que l'on veut connaître le résultat d'une réaction chimique ou physique (par exemple en métallurgie, pour reconnaître les produits de corrosion ou savoir quel type d'acier on a fabriqué), en géologie (géochimie) pour reconnaître la roche prélevée à un endroit ;

Pour le suivi : de production dans une usine (contrôle de la qualité du produit) : dans les cimenteries, les fabriques de céramiques.

L'industrie pharmaceutique :



-
- en recherche : les nouvelles molécules sont cristallisées, et les cristaux sont étudiés par diffractométrie de rayons X ;
 - en production : cela sert notamment à vérifier que l'on n'a pas fabriqué une autre molécule de même formule, mais de forme différente (on parle de polymorphisme).



V-Rappels Statistiques

1-Concepts généraux ^[13]

1.1 La moyenne:

Dans le cas où une analyse sur un échantillon est répétée un certain nombre de fois (n fois). la moyenne est la quantité obtenue en divisant la somme des résultats individuels des différentes prises par le nombre des mesures effectuées:

$$\text{Moyenne} = \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

1.2 La variance :

La variance est une mesure servant à caractériser la dispersion d'une distribution ou d'un échantillon. La variance est la moyenne des carrés des écarts à la moyenne est obtenue en calculant la variance :

$$\text{Variance} = S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}$$

1.3 L'Ecart type :

L'Ecart type de l'échantillon mesure la dispersion des valeurs X_i autour de la moyenne, c'est une mesure de précision est égale à la racine carrée de la variance :

$$\text{Ecart type} = S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

2-Tests statistiques ^[14]

1.1 Test Shapiro & Wilk

a- Principe

Le test de Shapiro-Wilk a pour objectif la *vérification de la normalité des données*, le test est fondé sur le calcul d'une quantité notée W_{obs} puis sa comparaison à une valeur W_{α} lue sur la table shapiro-wilk pour un risque donné.

- On formule les deux Hypothèses suivantes:
 H_0 : La distribution est normale.
 H_1 : La distribution n'est pas normale.
- Il faut classer les mesures par ordre croissant.

$$y_1 < y_2 < y_3 \dots \dots \dots < y_n$$

- On calcul :



$$d_1 = y_n - y_1$$

$$d_2 = y_{n-1} - y_2$$

$$d_i = y_{n-i+1} - y_i$$



- La statistique calculée est :

$$W_{OBS} = \frac{\left(\sum_{j=1}^p a_j d_j \right)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

Avec :

- ✓ d_j : La différence entre les points symétriques.
- ✓ a_j : Les coefficients sont donnés par la table de Shapiro-Wilk.

b-Règle de décision

Si $W_{obs} > W_{\alpha}$ on accepte l'hypothèse H_0 de normalité.

Si $W_{obs} < W_{\alpha}$ on rejette l'hypothèse H_0 de normalité.

1.2 Test Grubbs simple

a- Principe

Le test de Grubbs a pour objectif vérifié si la valeur la plus grande ou la plus petite est aberrante.

- Il faut classer les mesures par ordre croissant :

$$X_1 \leq X_2 \leq X_3 \leq \dots \leq X_n.$$

- On calcul les deux rapports suivants :

$$G_1 = \frac{X_n - \bar{X}}{s} \qquad G_2 = \frac{\bar{X} - X_1}{s}$$

- On lit les valeurs critique dans la table du test de Grubbs pour n mesures aux risques 5% , 1%.

b-Règle de décision

Si la plus grand des deux rapports est supérieur à la valeur lue dans la table (Grubbs simple), la valeur est considéré aberrante.

1.3 Test de COCHRON:

a-Principe

Le test de Cochran permet de vérifier l'*homogénéité des variances*, à un risque choisi.

Le test de Cochran consiste à comparer C_{obs} avec C_{α} lue sur la table correspondante à un risque choisi.

- On formule les deux Hypothèses suivantes:

H₀: Les écarts type de chaque série sont de même ordre de grandeur.

H₁: Le Max des écarts type est significativement plus grand que les autres.

- La statistique calculée est :



$$C_{obs} = \frac{S^2_{max}}{\sum_{i=1}^P S_i^2}$$



Avec:

S_i^2 : Variance calculée à partir de n résultats d'un même i
 S^2_{\max} : Ecart type maximal de l'ensemble des p S_i^2

b-Règle de décision

$C_{\text{obs}} < C_\alpha$: Ecart type sont de même ordre de grandeur, on accepte H_0

$C_{\text{obs}} \geq C_\alpha$: Le Max des écarts types est significativement grand, on rejette H_0

1.4 Test de Fisher:

a-Principe

La loi de Fisher est utilisée:

- Pour des tests intervenant dans *l'analyse de la variance* ;
- Pour la détermination de l'intervalle confiance d'un rapport de deux variances ;
- Pour la *comparaison* de deux variances.
- On formule les deux Hypothèses suivantes:
 - H_0** : Les écarts type de chaque série sont de même ordre de grandeur.
 - H_1** : Le Max des écarts type est significativement plus grand que les autre .
- La statistique calculée est :

$$F_{\text{obs}} = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

- La valeur de F (α , v_1 , v_2) est lue sur la table de Fisher

Avec :

v_1 : degré de liberté de S_1^2 $v_1 = P - 1$.

v_2 : degré de liberté de S_2^2 $v_2 = N - P$

α : Risque de première espèce souvent pris égal à 5%

b-Règle de décision

$F_{\text{obs}} < F_{\text{crit}}$: Les écarts types sont de même ordre de grandeur, on accepte l'hypothèse H_0 .

$F_{\text{obs}} \geq F_{\text{crit}}$: Les écarts types sont significativement différents.

1.5 Test de Student

a-Principe

La loi de Student est notamment utilisée pour la comparaison d'une variable (Ex. Moyenne) à une valeur de référence donnée.

- On formule les deux Hypothèses suivantes:



H₀: $\bar{x} = A$

H₁: $\bar{x} \neq A$



- La statistique calculée est :

$$T_{\text{obs}} = \left| \frac{\bar{X} - A}{\frac{s}{\sqrt{n}}} \right|$$

Avec:

s =écart type.
 n =nombre de mesure.
 \bar{X} =moyenne des mesures.
 A =valeur Certifiée.

- La valeur de $t(p, v)$ est lue sur la table de student.

b-Règle de décision

$T_{\text{obs}} < t_{\text{crit}} : \bar{x} = A$

$T_{\text{obs}} \geq t_{\text{crit}} : \bar{x} \neq A$

1.6 Analyse des variances Table d'ANOVA

a-Principe

Le principe est celui de la décomposition de la variance (intra-groupe et intergroupe). L'ANOVA utilise le mécanisme [de Fisher](#) non pas pour comparer deux variances d'échantillons, mais bien les deux composantes d'une même variance.

Pour obtenir le [tableau de l'analyse des variances](#), on utilise la fonction "utilitaire d'analyse" à l'excel ou par Minitab.

- On pose :
L'hypothèse H_0 est : les moyennes sont égales.
L'hypothèse alternative H_1 : Au moins une des moyennes est différente des autres.

b-Règle de décision

↪ La valeur de p permet de confirmer ou d'annuler l'hypothèse alternative H_1 .

- Si la valeur de $p > 0,05$, on accepte l'hypothèse H_0 . "il n'y a pas de différence significative entre les moyennes des mesures".
- Si la valeur de $p < 0,05$, on rejette l'hypothèse H_0 "il y a une différence significative entre les moyennes des mesures".

↪ La valeur F permet de confirmer ou d'infirmer l'effet du facteur.

- Si $F_{\text{obs}} \leq 1 \rightarrow S_B^2$ et S_w^2 sont approximativement égale "il n'y a pas l'effet du facteur sur les mesures".
- Si $F_{\text{obs}} > 1 \rightarrow S_B^2 > S_w^2$, on conclut que "le facteur a un effet d'influence sur les mesures".

S_B^2 : Variance entre groupe (inter groupe).

S_w^2 : Variance résiduelle (intra groupe).



S_a^2 : Variance dû au facteur

$$S_a^2 = (S_B^2 - S_w^2)/n$$

n : Taille de chaque groupe



VI-Validation d'une méthode Analytique

1-Principe ^{[15][16]}

La validation est la confirmation par examen et l'apport de preuves objectives du fait que les exigences prévues sont remplies.

Le laboratoire doit valider les méthodes non normalisées, les méthodes conçues/développées par Le laboratoire, les méthodes employées en dehors de leur domaine d'application prévu, ainsi que les amplifications ou modifications de méthodes normalisées, afin de confirmer que les méthodes sont aptes à l'emploi prévu.

Avant de proposer une méthode aux clients, il est important pour le laboratoire de confirmer qu'il est en mesure d'appliquer une méthode de façon maîtrisée. Il faut donc être clair sur la finalité, le domaine d'application et de performance de la méthode. Ainsi que sur le mode opératoire incluant les caractéristiques à évaluer, le plan d'expérience, les règles statistiques utilisées afin de déterminer les caractéristiques de la méthode et conclure sur son employabilité.

Pour être accréditée, une méthode d'analyse doit être validée. Cette validation passe par l'étude de :

- la Spécificité, sélectivité
- Fidélité ;
 - La Répétabilité ;
 - La Reproductibilité ;
- Justesse ;
- la Linéarité ;
- la Justesse ;
- Limite de quantification, Limite de détection ;
- La Robustesse.

2-Exactitude d'une méthode

Pour examiner l'exactitude d'une méthode, on passe par l'étude de la fidélité et la justesse.

Fidélité (NF ISO 5725-1)

C'est l'étroitesse d'accord entre des résultats d'essai indépendants obtenus dans des conditions bien établies :

La notion de fidélité d'une méthode comporte deux aspects :

• La répétabilité

C'est la fidélité dans des conditions de répétabilité

- Par même opérateur.
- Par même laboratoire.
- Par même matériel.
- Par même méthode.
- Sur le même échantillon.



■ Pendant un court intervalle de temps.

• La reproductibilité

C'est la fidélité dans des conditions de reproductibilité, si au moins un des éléments cités précédemment change on parle de conditions de reproductibilité

Justesse (NF ISO 5725-1)

C'est l'écart entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série des résultats d'essais et une valeur de référence certifiée.

La justesse est l'écart systématique d'une valeur obtenue par rapport à une valeur considérée comme exacte. Elle est évaluée par l'application du test de student.

On a l'habitude d'illustrer les notions de justesse et de fidélité par l'exemple d'un tir sur cible, représenté ici sur la **figure 5**.

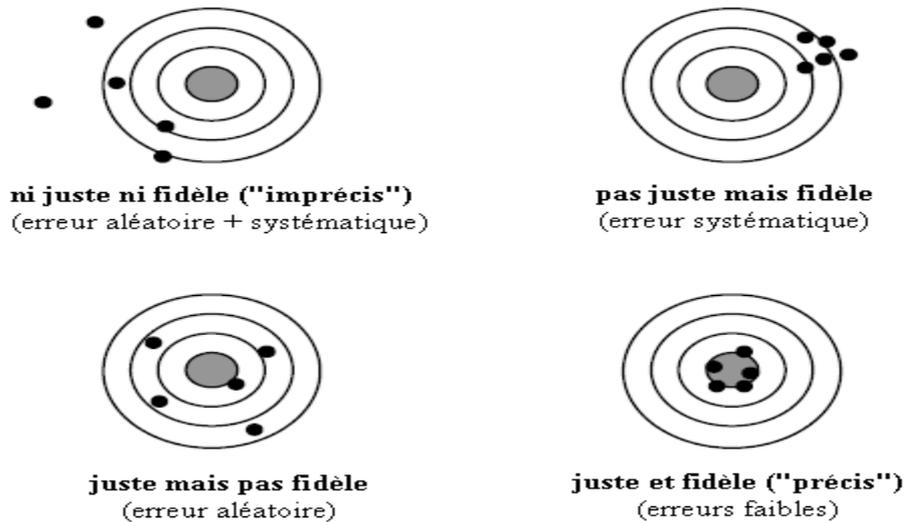


Figure 15 : Image des notions de justesse et de fidélité



Chapitre IV : Partie expérimentale

Introduction

Ce travail consiste à revoir la méthode de mise en solution du minerai BOUAZZER utilisée au sein du laboratoire, pour *le but d'obtenir des résultats plus exacts possible*. Il s'agira de développer une nouvelle méthode de mise en solution qui permettra de donner une attaque totale et avoir un pourcentage supérieur en cobalt que celui donnée par la méthode appliqué au sein du laboratoire.

La démarche à suivre dans cette étude consiste à mener une série des essais afin:

- ✚ Etudier différentes méthodes d'analyse du cobalt sur plusieurs types d'échantillons (Stérile grillé/Concentré Cobalt/ Tv. Grillé),
- ✚ Sélectionner celle(s) qui donne une mise en solution totale,
- ✚ Etudier l'influence de certains facteurs.
- ✚ Etudier l'exactitude de la méthode choisie.

I. Collecte, préparation des échantillons :

L'échantillon à étudier est soumis aux différents traitements suivants :

- ✓ Echantillonnage,
- ✓ Séchage à l'air, broyage,
- ✓ Tamisage (avec pesée du refus si nécessaire),
- ✓ Division,
- ✓ Mise en boîte et identification.

Echantillonnage :

L'échantillonnage est une procédure utilisée pour constituer un échantillon représentatif.

Séchage:

La totalité de l'échantillon à étudier est étalée sur un plateau et placée dans l'étuve pendant une nuit, afin d'éliminer l'humidité. Puis l'échantillon va subir un broyage.

Tamisage:

L'échantillon est désagrégé mécaniquement et passé au travers le tamis désiré.

Le passant recueilli constitue l'échantillon à étudier.

Le refus est constitué par la somme des fractions recueillies dans le tamis.

Division de l'échantillon :

Si la quantité de l'échantillon excède les besoins analytiques une aliquote est prélevée par DIVISION sur l'échantillonneur- diviseur.

Préparation de l'échantillon :

Une quantité aliquote de terre fine (100g) est prélevée puis broyée à l'état de poudre homogène.



II. Caractérisation des échantillons :

Avant de commencer notre étude, une identification des phases de nos échantillons semble importante, afin d'avoir une idée sur la composition des échantillons et cela va nous permettre de s'orienter vers le choix des méthodes de mise en solution qu'on va étudier.

On a utilisé pour cela, l'application la plus courante de la diffraction des rayons X sur poudre. Une fois le diagramme obtenu, on compare les positions et les intensités des pics observés avec ceux de la base de données PDF (Powder Diffraction File), qui contient plus de 600.000 diagrammes de référence.

Le résultat d'Identification des échantillons est représenté par les figures ci-dessous :

1-L'analyse du Concentré Cobalt par la diffraction des rayons X

Nom du composé	Formule chimique
Lollingite, cobaltifère	(Co, Fe) As ₂
Si O ₂ , Quartz	Si O ₂
Lollingite	Fe As ₂
Skutterudite	Co As ₃
Ankerite	Ca (Fe ⁺² , Mg) (CO ₃) ₂
Calcite,	Ca C O ₃
Clinochlore-1MIIb, ferroan	(Mg, Fe) 6 (Si, Al) 4 O ₁₀ (O H) 8

Tableau 33 : Les différentes phases du Concentré. Cobalt

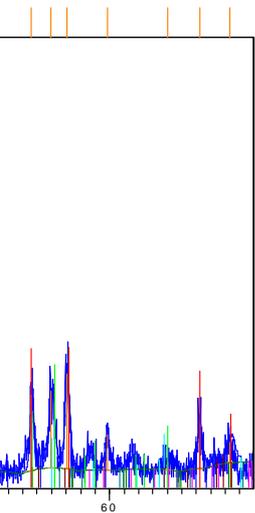


Figure 16 : Diagramme de diffraction des rayons X du Concentré. Cobalt

Interpretation :



- La phase porteuse du cobalt est la Skutterudite (Co As_3), avec la présence de la Lollingite, cobaltifère $(\text{Co,Fe}) \text{As}_2$.



2-L'analyse Tout venant Grillé par la diffraction des rayons X

Nom du composé	Formule chimique
Quartz	Si O ₂
iron diiron(III) oxyde, magnétite low	Fe ₃ O ₄
Albite, ordered	Na Al Si ₃ O ₈
Roselite-beta	Ca ₂ Co (As O ₄) ₂ 2 H ₂ O

Tableau 34 : Les différentes phases du Tout venant .Grillé

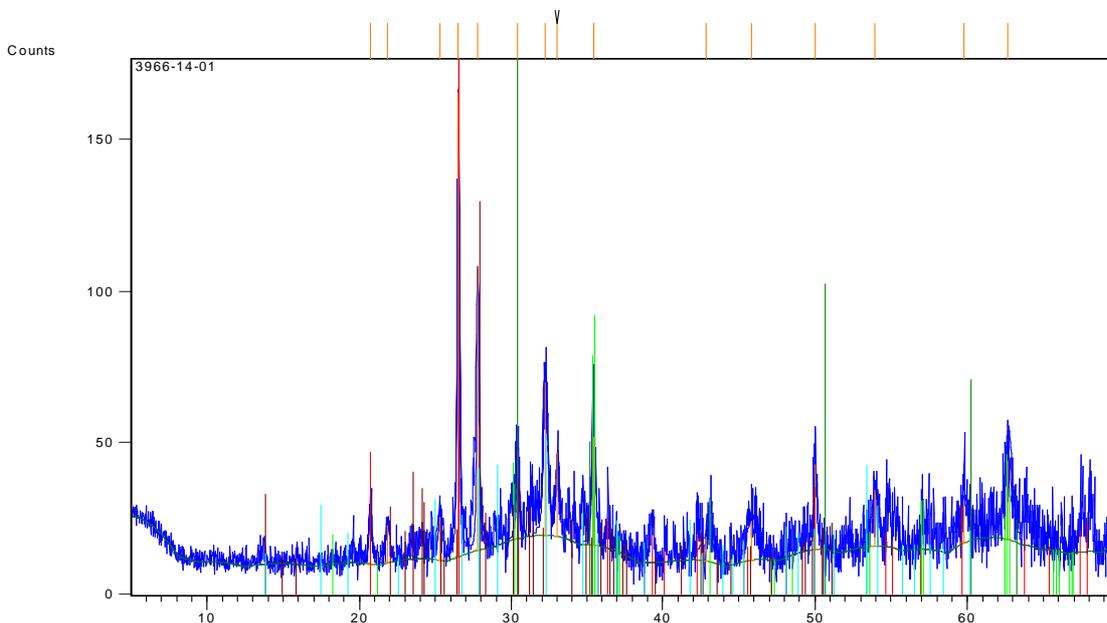


Figure 17 : Diagramme de diffraction des rayons X du Tout venant. Grillé

Interprétation :

C'est un spectre pseudo-cristallisé (une grande partie est amorphe), or on aura des phases présentes dans l'échantillon mais non détectées par DRX.

Si on a des phases porteuses du cobalt et qui sont amorphes, on ne pourra pas les identifier malgré la teneur élevée en Cobalt.

La présence de la Rosélite est faible donc elle n'est pas la seule phase porteuse du cobalt.

III. Préparation chimique des échantillons

1-Les méthodes Appliquées au Laboratoire

Le laboratoire dispose 3 méthodes de mise en solution:



- Par attaque fluoro-nitro-perchlorique.
- Par fusion alcaline au peroxyde de sodium pour la détermination de la silice.
- Par attaque aux acides chlorhydrique et nitrique (Eau Régale).



1.1 Mise en solution par ‘Eau Régale’ [8]

Prise d'essai :

Bien homogénéiser et peser environ :

- 0.5g de l'échantillon

Mise en solution :

- Introduire la prise d'essai dans un Bécher de 150 ml.
- Ajouter 10ml d'HCl et 5ml d'HNO₃.
- Placer les Béchers sur une plaque chauffante jusqu'à sec.
- Ajouter 30ml d'HCl.
- Chauffer à l'ébullition pendant 15 min
- Laisser refroidir, tout en ajoutant 50ml d'eau déminéralisée
- Transverser le contenu des bécchers dans des fioles de 200ml, compléter au trait de la jauge avec de l'eau déminéralisée.
- Agiter pendant 1 min et laisser décanter les solutions mères ainsi obtenues.

Dilution Effectuées :

Dilution 1%: on verse 1 ml de la solution mère préparé dans une fiole de 100 ml contenant 10ml d'HNO₃, puis on jauge avec l'eau déminéralisé.

Préparation des étalons :

On prépare une gamme d'étalonnage de (2.5ppm, 5.0ppm, 7.5ppm, 10ppm)

Les paramètres instrumentaux du SAA :

Les paramètres instrumentaux recommandés pour le dosage du Cobalt par cet appareil sont :

- Intensité de la lampe : 7mA
- Fente monochromateur : 0,2 nm
- Longueur d'onde : 240.7 nm
- Mode : Absorbance
- Flamme : Air/Acétylène

Expression des résultats :

Après la préparation chimique, la dilution, on détermine la teneur en cobalt des échantillons par absorption atomique. Les lectures obtenues par L' AAS (L) permettent le calcul de la concentration de l'élément cobalt en % selon la relation suivante :

$$C(\text{en}\%) = \frac{\left(\frac{L}{a}\right) * \left(\frac{Vm}{m}\right) * D}{10000}$$

Avec :

L : Lecture à L'appareil SAA.

a : Coefficient de l'élément à analyser **a = 4 pour le Cobalt.**

V_m : Volume de la solution mère.

m = prise d'essai en gramme

D : Coefficient de dilution (D=V_f/V_p) { V_f : Volume finale / V_p : Volume prélevé



1.2 Mise en solution par fusion

Prise d'essai :

Bien homogénéiser et peser environ :

- 2.5g de peroxyde de sodium.
- 0.5g de l'échantillon

Mise en solution :

- Mélanger le peroxyde de sodium avec l'échantillon à analyser dans un creuset de zirconium.
- Mettre le creuset dans le four chauffé à 600°C pendant 20 min..
- Mettre le creuset dans un gobelet remplie de 72 ml d'eau déminéralisée et laisser refroidir pendant 15 min
- Ajouter 28ml d'acide nitrique tout en agitant avec une baquette en téflon.

Analyse :

Après la mise en solution, on détermine la teneur en cobalt des échantillons par l'ICP.

2-Les nouvelles méthodes Appliquées

Le premier pas du travail expérimental consiste à l'application de différentes méthodes, pour cela une étude bibliographique m'a permis de sélectionner plusieurs méthodes à appliquer.

On a réalisé une étude sur Les différentes méthodes ci-dessous : Les attaques se font par acide fluorhydrique en présence d'un autre acide minéral qui peut être HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 ou un mélange de ceux-ci.

1.1 La méthode (1) $\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$:

Acide	Volume	Contenant	Remarques
HCl	10 ml	Bassin de pt	-Ajouter tout d'abord HF et chauffer 30 min, puis ajouter les deux autres acides et évaporer aux fumées blanches. -Répéter en ajoutant un deuxième volume de HF et de HCl.
H_2SO_4 (50%)	15 ml		
HF	15 ml		

Tableau 35 : Description des différentes étapes de la 1^{ère} méthode

1.2 La méthode (2) $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$:

Acide	Volume	Contenant	Remarques
HNO_3 (50%)	5 ml	Bassin de pt Ou Téflon	-Ajouter le HNO_3 au départ et chauffer (élimination de la matière organique). -Ajouter HClO_4 et HF (évaporer à sec). -Répéter avec un deuxième ajout de HClO_4 (évaporer à sec). -Reprendre avec HCl ou HNO_3 (chauffer si nécessaire).
HClO_4	5 ml		
HF	10 ml		

Tableau 36 : Description des différentes étapes de la 2^{ème} méthode



1.3 La méthode (3) $HNO_3/HClO_4/HCl$:

Acide	Volume	Contenant	Remarques
HNO_3	10 ml	Becher	-Calciner l'échantillon avant l'attaque (750 à 800°C pendant 30min.) -Ajouter HCl et chauffer 15 min .puis HNO_3 et chauffer à nouveau. -Ajouter $HClO_4$ et évaporer aux fumées blanches. Maintenir à reflux pendant 15 à 20min.
HCl	30 ml	Pyrex	
$HClO_4$	20 ml		

Tab
lea
u
37 :
Des
crip
tion
des
diff

érentes étapes de la 3^{ème} méthode

1.4 La méthode (3) $HNO_3/H_2SO_4/HCl$:

Acide	Volume	Contenant	Remarques
HCl	30 ml	Becher	Même procédure que pour $HNO_3 - HCl - HClO_4$
H_2SO_4 (50%)	20 ml	Pyrex	
HNO_3	10 ml		

Tableau 38 : Description des différentes étapes de la 4^{ème} Méthode

1.5 Méthode Eau Régale 3 :

Mode Opérateur :

- peser 0.5g de l'échantillon.
- Ajouter 5ml HNO_3 , 10ml HCl.
- Couvrir le bêcher d'un verre de montre.
- Porter à l'ébullition pendant 15 min
- Ajouter 40 ml d'eau bouillante et porter à l'ébullition pendant 10 min
- Transverser dans une fiole jaugé de 200 ml, compléter au trait de la jauge.

3-Domains d'application des différentes méthodes

Ces méthodes de mise en solution s'adressent aux échantillons de sols, sédiments, roches. La méthode fluoro-nitro-perchlorique nécessite une calcination préalable pour les matériaux dont la teneur en matière organique est supérieure à 5 %.

- La mise en solution par attaque **fluoro-nitro-perchlorique** permet de doser les éléments: Al, Ba, Cd, Ca, Cs, Cr, **Co**, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sr, Ti, Zn.
- La **fusion alcaline** au peroxyde de sodium permet de déterminer principalement Si.
- La mise en solution par **l'eau régale** est utilisée surtout pour les métaux lourds (Cu, Zn, Se, Hg, As, Pb, Cr, Ni, Cd) lorsque l'on veut connaître l'impact d'une pollution.

IV-Traitement des échantillons par différentes méthodes



1-Préparation des échantillons:

Une masse de 1Kg du TV. Grillé a été broyée, tamisé à **100µm**, bien mélangée, Homogénéisée et divisée selon la méthode « Arbre d'échantillonnage » (voir Annexe) pour avoir des échantillons de **100 g**. On a obtenu 10 échantillons de 100 g.

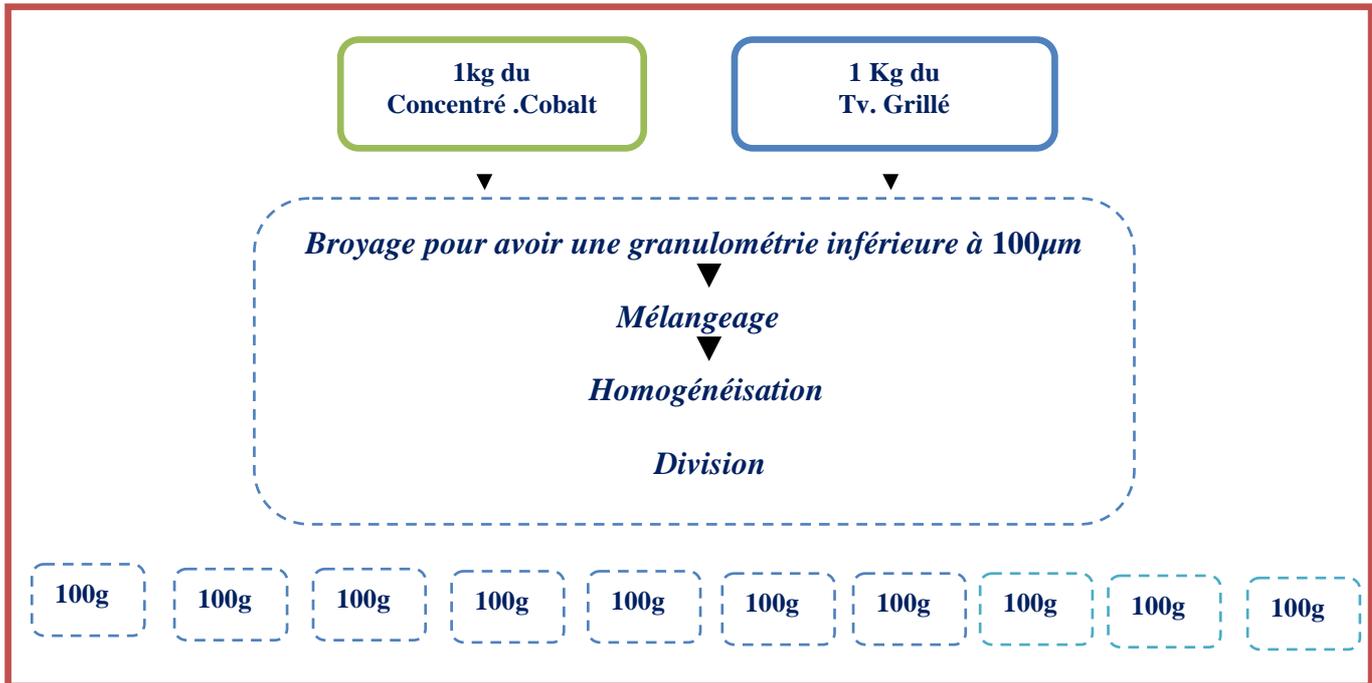


Figure8 : Traitement des échantillons avant la mise en solution

2-Résultats des Analyses de la Mise en Solution :

1.1 Méthodes Eau régale

Méthode	TV. Grillé	Concentré. Co
Attaque Eau Régale (1)	7.50	6.77
Attaque Eau Régale (2)	7.55	6.74
Attaque Eau Régale (3)	7.56	6.52
Eau Régale 3	7.74	6.92

Tableau 39 : Résultats des analyses la de mise en solution des échantillons par L'EAU Régale

- (1) Attaque Eau Régale simple : 5ml HNO₃ /10ml HCl.
(2) Attaque eau Régale double volume : 10ml HNO₃/20ml HCl.
(3) Attaque eau Régale (double Attaque) 5ml HNO₃/10ml HCl →jusqu'à sec→5ml HNO₃/10ml HCl.

1.2 Méthodes Acides variées

Méthode	TV. Grillé	Concentré. Co
Méthode 1	8.01	7.10
Méthode 2	8.09	7.02
Méthode 3	7.39	8.00
Méthode 4	7.63	8.43
Méthode Triacide Laboratoire	7.64	6.55
Attaque par HF	7.53	0.12
Attaque par HClO ₄	7.74	6.71



Méthode Fusion par peroxyde de sodium	8.03	6.50
---------------------------------------	------	------

Tableau 40 : Résultats des Analyses de la mise en solution des échantillons par différentes méthodes



1.3 Discussion & Interprétation :

Les tableaux ci-dessus représentent les moyennes des résultats d'analyse d'une série de mesure de 3 prises d'essai du minerai BOUZZAR (*Après Grillage et Avant Grillage*) par différentes méthodes de mise en solution.

Pour la méthode eau régale:

- On remarque une très faible différence entre les moyennes des différentes méthodes de mise en solution par l'eau régale pour les deux types d'échantillons (*Après Grillage et Avant Grillage*).

Pour les méthodes des différents Acides :

Après Grillage

- On remarque une augmentation du **pourcentage en Cobalt** de (7.5%-8.09%) pour la 1^{ère}, la 2^{ème} méthode et la méthode par fusion. cela explique la dissolution totale de l'échantillon.

Avant Grillage

- On remarque une augmentation du **pourcentage en Cobalt** de (6.5%-7.10%) pour la 1^{ère} et la 2^{ème} méthode.
- L'augmentation du **% en Cobalt** de (6.5%-8%) pour la 3^{ème} et 4^{ème} méthode est expliquée par la calcination de l'échantillon à une température qui varie de (400°C-800°C) avant analyse, ce qui a provoqué une augmentation du **pourcentage en Cobalt** (Cet échantillon est transformé en Tv. Grillé à cause de cette calcination).

Conclusion :

- ❖ D'après les résultats du traitement des échantillons par différentes méthodes, on a choisi d'étudier la 1^{ère} et la 2^{ème} méthode de mise en solution.

V-Etude de l'influence de la granulométrie sur la mise en solution

Le problème de l'homogénéité de l'échantillon et sa représentativité exige que le broyage doit être le plus fin possible, pour obtenir une granulométrie convenable et homogène.

Dans cette étude, nous allons travailler sur 3 types d'échantillons, toute en variant le paramètre « **temps de Broyage** » afin de voir l'influence de la maille des grains de l'échantillon sur la mise en solution.

1-Préparation de l'échantillon :

Une masse de 2Kg de chaque échantillon a été broyée, bien mélangée, Homogénéisée et divisée selon la méthode « **Arbre d'échantillonnage** » pour avoir des échantillons de 100g.

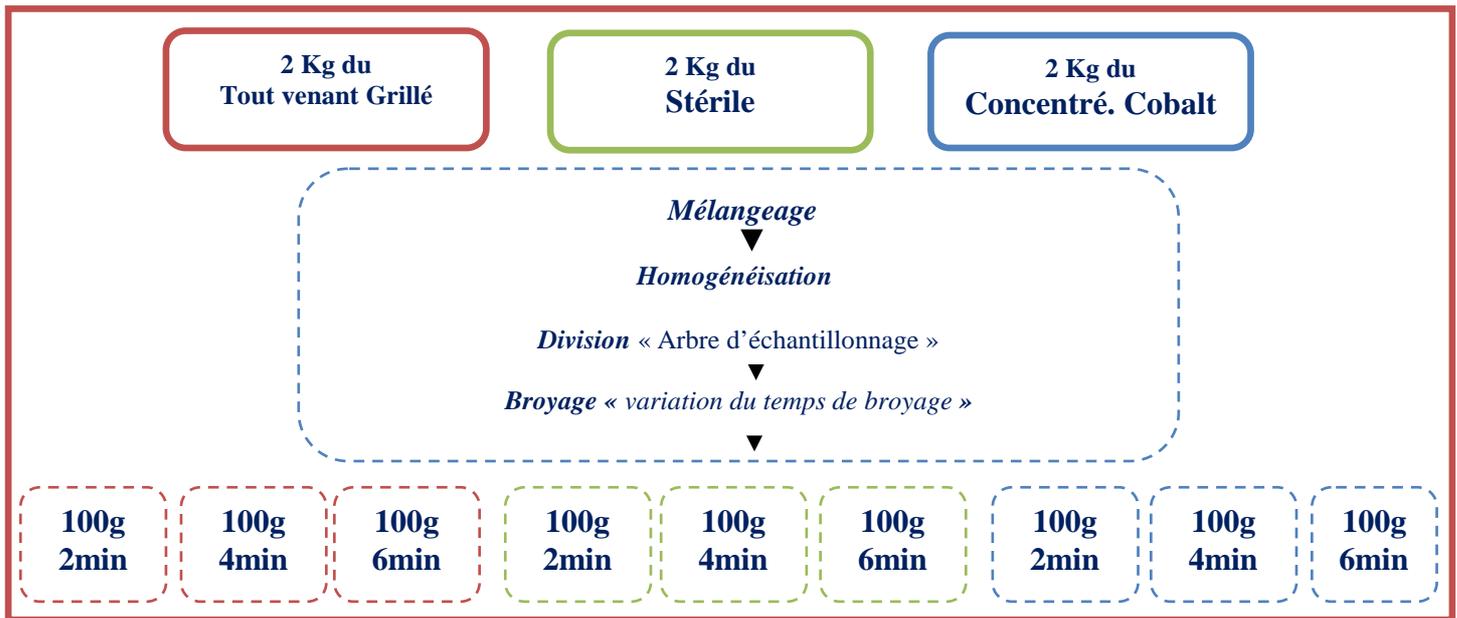


Figure4 : Traitement des échantillons avant la mise en solution.

2-Analyse de la granulométrie

Avant de commencer les analyses, il faut tout d'abord avoir une idée sur la granulométrie des échantillons broyés en fonction du temps de broyage. Aussi pour trancher le temps de broyage qui nous a donné de meilleurs résultats. Pour cela nous avons procédé à une analyse des échantillons par le granulométrie-laser (voir Annexe)

Echantillon	2min	4min	6min
Tout venant. Grillé	d(0.8): 107.261 μ m	d(0.8): 91.911 μ m	d(0.8): 62.094 μ m
Concentré. Cobalt	d(0.8): 76.419 μ m	d(0.8): 63.857 μ m	d(0.8): 38.519 μ m
Stérile	d(0.8): 80.759 μ m	d(0.8): 58.251 μ m	d(0.8): 38.519 μ m

Tableau 41 : Les Résultats d'analyse des différents échantillons par granulométrie-laser

3-Résultats des analyses effectuées :

Les résultats d'analyses des échantillons sont représentés par les tableaux ci-dessous :

1.1 Tout-venant Grillé

Echantillon	Temps Broyage	Répétition	Méthode Eau Régale			Méthode 1 HCl/H ₂ SO ₄ /HF			Méthode2 HNO ₃ /HClO ₄ /HF			Fusion %
			%	Moyenne	Ecart type	%	Moyenne	Ecart type	%	Moyenne	Ecart type	
Tv. Grillé	2min	Rép1	7.88	7.88	0.04	8.02	8.07	0.01	7.98	8.02	0.09	8.08
		Rép2	7.94			8.12			7.96			
		Rép3	7.86						8.13			
	4min	Rép1	7.78	7.89	0.20	8.08	8.10	0.03	8.02	8.04	0.03	8.09
		Rép2	8.11			8.12			8.07			



		Rép3	7.77					8.03				
	6min	Rép1	7.46	7.83	0.32	8.12	8.13	0.07	8.16	8.23	0.06	8.33
		Rép2	8.03			8.14			8.24			
		Rép3	8.00						8.28			

Tableau 42 : Résultats des analyses du TV. Grillé par différentes méthodes avec variation de temps du broyage



1.2 Stérile

Echantillon	Temps Broyage	Répétition	Méthode Eau Régale			Méthode 1 HCl/H ₂ SO ₄ /HF			Méthode2 HNO ₃ /HClO ₄ /HF			Fusion %(ppm)
			%	Moyenne	Ecart type	%	Moyenne	Ecart type	%	Moyenne	Ecart type	
Stérile	2min	Rép1	0.55	0.56	0.03	0.67	0.67	0.002	0.63	0.59	0.03	0.62
		Rép2	0.58			0.67			0.58			
		Rép3	0.55						0.57			
	4min	Rép1	0.64	0.63	0.03	0.65	0.65	0.002	0.63	0.61	0.01	0.65
		Rép2	0.60			0.65			0.61			
		Rép3	0.66						0.60			
	6min	Rép1	0.70	0.73	0.03	0.53	0.59	0.082	0.79	0.68	0.10	0.72
		Rép2	0.75			0.64			0.64			
		Rép3	0.75						0.62			

Tableau 43 : Résultats des analyses du Stérile par différentes méthodes avec variation de temps du broyage

1.3 Concentré. Cobalt

Echantillon	Temps Broyage	Répétition	Méthode Eau Régale			Méthode 1 HCl/H ₂ SO ₄ /HF			Méthode2 HNO ₃ /HClO ₄ /HF			Fusion %(ppm)
			%	Moyenne	Ecart type	%	Moyenne	Ecart type	%	Moyenne	Ecart type	
C.Co	2min	Rép1	6.06	6.15	0.09	6.57	6.46	0.16	4.99	5.23	0.32	6.13
		Rép2	6.14			6.35			5.58			
		Rép3	6.23						5.13			
	4min	Rép1	6.24	6.29	0.05	6.56	6.70	0.19	5.63	5.64	0.01	6.22
		Rép2	6.33			6.83			5.65			
		Rép3	6.30						5.62			
	6min	Rép1	6.48	6.46	0.03	6.70	6.90	0.28	5.08	5.98	0.12	6.26
		Rép2	6.47			7.10			6.52			
		Rép3	6.42						6.35			

Tableau 44 : Résultats des analyses du Concentré. Cobalt par différentes méthodes avec variation de temps du broyage.

1.4 Discussion & Interprétation :

On remarque que :

- Les deux ‘‘Méthodes triacides’’ et la méthode de la ‘‘fusion’’ donnent de bons résultats pour les trois types d’échantillons par rapport à la méthode eau régale. Cela est expliqué par la dissolution totale de l’échantillon par les méthodes triacides, par contre avec l’eau régale il reste toujours un résidu non attaqué.



- Au fur et à mesure le temps de broyage augmente, le *pourcentage en cobalt* augmente. Donc on peut dire que la granulométrie de l'échantillon a une influence sur les différentes méthodes de mise en solution.



4- Etude statistique de l'influence de la granulométrie sur le Tv. Grillé

On utilise l'analyse de variance pour comparer les moyennes des résultats obtenus et étudier l'influence du facteur "granulométrie".

Procédure :

- ✓ Identification du facteur: granulométrie.
- ✓ Les Deux étapes préalables :
 - Tests de normalité .
 - Tests d'homogénéité des variances.

a-Test de Normalité (par Minitab)

	Eau régale			Méthode 1			Méthode 2		
	2min	4min	6min	2min	4min	6min	2min	4min	6min
	7.88	7.78	7.46	8.14	8.08	8.12	7.98	8.02	8.16
	7.94	8.11	8.03	8.12	8.12	8.02	7.96	8.07	8.24
	7.86	7.77	8.00	8.12	8.09	8.04	8.13	8.03	8.28
Moyenne	7.89	7.88	7.83	8.13	8.10	8.06	8.02	8.04	8.23
P-value	0.19	0.07	0.09	0.18	0.24	0.25	0.11	0.25	0.38
Variance	0.001	0.038	0.102	0.000	0.000	0.003	0.009	0.001	0.004

Tableau 45 : Résultats du test de normalité

Interprétation :

On remarque que $p\text{-value} > 0.05$. Donc H_0 est acceptée, Les données suivent une distribution normale.

b-Test d'homogénéité des variances (test cochron)

	S ² max	P	C observé	C critique (5%)
		$\sum_{i=1} s_i^2$		
		i=1		
Eau Régale	0.10	0.14	0.720	0.8717
Méthode 1	0.001	0.003	0.82	0.871
Méthode 1	0.01	0.01	0.67	0.871

Tableau 46 : Résultats "test cochron"

Interprétation :

Les valeurs $C_{\text{observé}} < C_{\text{critique}}$, donc l'ensemble des variances des différents temps de broyage par différentes méthodes sont homogène.

c- Table ANOVA (ANalysis Of Variance).



Une comparaison de moyennes sur deux méthode est possible grâce au test de Student. En revanche, une analyse sur trois méthodes indépendants ou plus nécessite une ANOVA



Source des variations	Méthode Eau Régale			Méthode 1			Méthode 2		
	CM	F	P	CM	F	P	CM	F	P
intra Groupes	0.003	0.075	0.928	0.003	3.144	0.116	0.038	8.65	0.017
inter groupes	0.04			0.001			0.004		
Total									

Table ANOVA

Tableau 19 : Le tableau de l'analyse des variances. "Granulométrie"

Interprétation :

Méthode eau Régale

On remarque que $F=0.075 \leq 1$, on peut conclure qu'il n'y a pas une différence entre les résultats traités par différents temps de broyage, en utilisant la méthode eau régale. **Le facteur "Granulométrie" n'a pas influence sur les résultats obtenus par la méthode eau régale.**

On remarque que $p=0.928 > 0.05$, donc on accepte l'hypothèse H_0 . **Il n'y a pas une différence significative entre les moyennes des résultats obtenus par différents temps de broyage.**

Méthode 1

On remarque que $F=3.114 > 1$, on peut conclure qu'il y a une différence entre les résultats traités par différents temps de broyage, en utilisant la 1^{ère} méthode. **Le facteur "Granulométrie" a une influence sur les résultats obtenus par la 1^{ère} méthode.**

On remarque que $p > 0.05$, donc on accepte l'hypothèse H_0 . **Il n'y a pas une différence significative entre les moyennes des résultats obtenus par différents temps de broyage.**

Méthode 2

On remarque que $F=8.65 > 1$, on peut conclure qu'il y a une différence entre les résultats traités par différents temps de broyage, en utilisant la 2^{ème} méthode. **Le facteur "Granulométrie" a une influence sur les résultats obtenus par la 2^{ème} méthode.**

On remarque que $p > 0.017$, donc on rejette l'hypothèse H_0 . **Il y a une différence significative entre les moyennes des résultats obtenus par différents temps de broyage.**

VI-Etude de l'influence de la dilution sur les résultats des analyses.

1-Préparation des échantillons

D'après les résultats obtenu au niveau de l'étude précédente, on a décidé de travailler sur un échantillon de 4kg du **Tv Grillé**, Broyé à 4min, tamisé à 80 μ m, homogénéisé et divisée de façon à avoir des échantillons de 250g selon la méthode de division « Arbre d'échantillonnage » .

Paramètre Fixé :

- Granulométrie à -80 μ m.
- Temps de broyage 4min.



Paramètre à varier :

Dans le but d'éliminer l'erreur due à la dilution (pipetage), on a décidé de varier les paramètres Analytique afin de révéler le *%en Cobalt* directement dans la solution mère.

Pour cela on change la gamme d'étalonnage et la longueur d'onde selon le tableau ci dessous:



Tableau
différents

Longueur d'onde	Gamme d'étalonnage
240.7	2.5ppm, 5.0ppm, 7.5ppm, 10ppm
346.6	25ppm,50ppm,100ppm,200ppm,300ppm,400ppm
347.4	25ppm,50ppm,100ppm,200ppm,300ppm,400ppm

47 : Les

paramètres analytique de l'AAS [12]

2-Analyses par différents paramètres Analytiques

Concentration	%		
	240.7	346.6	347.4
1	7.84	7.94	8.05
2	7.80	7.88	8.03
3	7.81	7.75	7.91
4	7.76	7.96	8.01
5	7.81	7.90	7.96
6	7.78	7.79	7.95

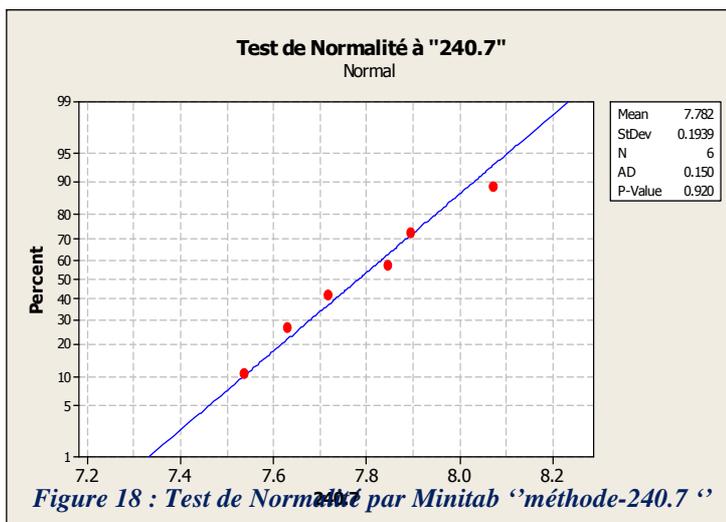
Tableau 48 : Résultats des analyses du Cobalt dans le Tv. Grillé dans différents conditions Analytiques

3-Etude statistique de l'influence de la dilution sur les résultats.

1.1Analyse de Variance

On utilise l'analyse de variance pour comparer les moyennes des résultats obtenus par les différentes conditions analytiques.

a-Test de Normalité (par Minitab)



- P-value=0.920 >0.05. Donc H0 est acceptée, Les données Sont Normales.

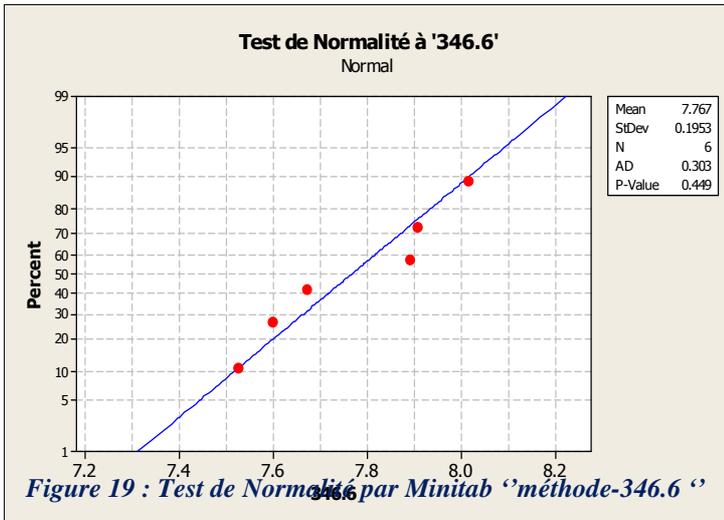


Figure 19 : Test de Normalité par Minitab "méthode-346.6"

- P-value=0.449>0.05. Donc H0 est acceptée, Les données Sont Normales.

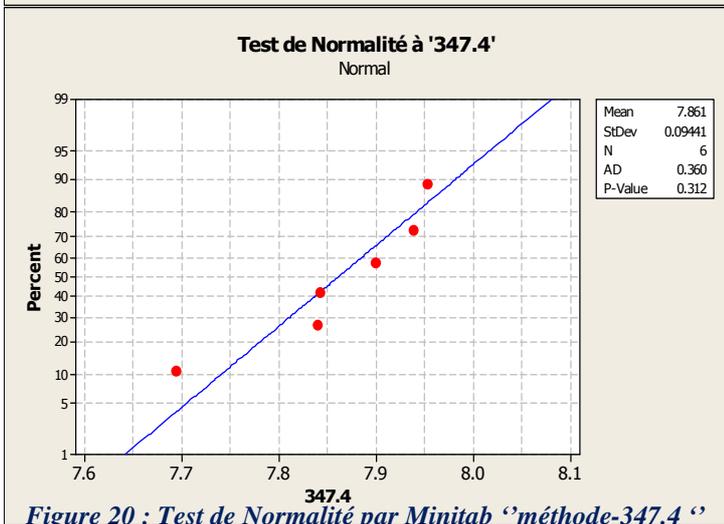


Figure 20 : Test de Normalité par Minitab "méthode-347.4"

- P-value=**0.312** >0.05. Donc H0 est acceptée, Les données Sont Normales.

b-Test d'homogénéité des variances (test cochron)

S ² max	P	C observé	C critique (5%)
	$\sum_{i=1} s_i^2$		
0.04	0.08	0.450	0.707

Tableau 49 : Résultats "test cochron"

Interprétation :

La valeur C observé < à C critique, donc l'ensemble des variances des différents méthodes sont homogène.



c- Table ANOVA (ANALYSIS OF VARIANCE).

Une comparaison de moyennes sur deux méthodes est possible grâce au test de Student. En revanche, une analyse sur trois méthodes indépendantes ou plus nécessite une ANOVA

Résultat Obtenu par (EXCEL)

Le tableau suivant permet de décrire les résultats obtenus par les différents paramètres analytiques :

Longueur d'onde	Nombre d'échantillons	Moyenne	Variance
207.4	6	7.78	0.038
346.6	6	7.77	0.038
347.4	6	7.86	0.008

Tableau 50 : Descriptif des résultats obtenu par les différents paramètres analytiques

Table ANOVA

Source des variations	CM	F	P
intra Groupes	0.0154	0.5461	0.5903
inter groupes	0.0282		
Total			

Tableau 51 : Le tableau de l'analyse des variances.

Interprétation :

On remarque que $F \leq 1$ on peut conclure qu'il n'y a pas une différence entre les résultats traités par les différents paramètres analytiques. Le facteur dilution n'a pas influence sur les résultats.

On remarque que $p > 0,05$, donc on accepte l'hypothèse H_0 . pas de différence significative entre les moyennes des différentes Paramètres Analytiques''

Conclusion :

- ❖ L'analyse des données de la présente étude indique que les échantillons analysés par la longueur d'onde $\lambda = 240.7$ donnent 7.76% du cobalt, comparativement à $\lambda = 346.6$ qui donnent 7.80% du cobalt et à $\lambda = 347.4$ qui donnent 7.84% du cobalt. La différence entre les trois groupes n'est pas significative ($F = 0.5461, p = 0.5903$). On peut donc conclure que la dilution n'influence pas sur les résultats.



V-Etude de l'exactitude de la 1^{ère} et 2^{ème} méthode de mise en solution du Tv. Grillé.

L'étude de l'exactitude des méthodes de mise en solution nécessite la détermination de :

- ✓ La fidélité (répétabilité, reproductibilité),
- ✓ La justesse,

-On a réalisé une étude de répétabilité et reproductibilité pour 2 méthodes de mise en solution. -On a travaillé sur le même échantillon (TV. Grillé) en réalisant 6 analyses par jour pendant 6 jours.

1-Etude de la Fidélité "Méthode 1"

1.1 Tableau des données

Echantillon	jour1	jour2	jour3	jour4	jour5	jour6
1	7.73	7.85	7.73	7.77	7.90	7.86
2	7.98	7.74	7.89	7.92	7.54	7.77
3	7.76	7.98	7.74	7.74	8.07	7.83
4	7.90	7.77	7.75	7.79	7.63	7.55
5	7.85	7.90	7.54	7.69	7.72	7.86
6	7.88	7.85	7.70	7.78	7.85	7.80
Moyenne	7.85	7.84	7.72	7.78	7.78	7.78
Ecart type	0.09	0.09	0.11	0.07	0.19	0.12
Variance	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.014

Tableau 52 : Résultats des analyses de Cobalt dans le Tv. Grillé, "Méthode1" (Avec dilution 2%)

1.2 Traitement des données

g- Normalité des données

- Les données suivent une distribution normale d'après le logiciel "Mintab"

h- Test des valeurs aberrantes

Echantillon	jour1	jour2	jour3	jour4	jour5	jour6
G _a	1.40	1.50	1.46	1.81	1.48	0.71
G _b	1.31	1.25	1.67	1.19	1.28	1.94
G (5%,10)	1.887					
G (1%,10)	1.973					

Tableau 53 : Résultat test "Grubbs simple"

Interprétation :

On remarque que tous les valeurs des rapports G_a et G_b sont inférieurs à celles de G_{tabulé}. Sauf, la valeur du rapport G_b du 6^{ème} jour est supérieur à la valeur lue dans la table (Grubbs simple), la valeur est considérée aberrante.



i- Test de Cochran:

	V. Obtenue	C Critique	Conclusion
S ² max	0.012	0.445	Acceptable
∑si ²	0.045		
C _{obs}	0.278		

Tableau 54 : Résultat "test cochron"

Interprétation :

La valeur C_{observé} < à C_{critique}, donc l'ensemble des variances des différents méthodes sont homogène. Vu que le test est valide, on calcul l'écart type de répétabilité et l'écart type de reproductibilité.

j- Ecart type de répétabilité

Ecart type de Répétabilité S_r est calculé en divisant la somme des variances par le de jour :

Somme des variances	Nombre de jour	Ecart type de Répétabilité
0.045	6	0.09

✓ Limite de répétabilité à 95% :

$$r=2.83*S_r$$

$$r=0.25$$

Interprétation :

On trouve r=0.25, cela signifie que dans un même laboratoire, même méthode et dans le même jour, la différence maximale au risque de 5%, qui sépare 2 résultats vaut 0.25% de cobalt sur un échantillon dont la moyenne est proche de 7.97.

k- Ecart type de reproductibilité

L'écart type de Reproductibilité S_R est calculé en fonction de la variance indépendante S_L² et la variance de répétabilité S_r² (voir rappels statistiques).

Variance entre les moyennes	0.004
Variance de répétabilité S _r ²	0.007
Nombre de jour	6
La variance indépendante S _L ²	0.003
Variance de reproductibilité	0.010
Ecart type de reproductibilité	0.102

✓ Limite de reproductibilité à 95% :

$$R=2.83*S_R$$



$r=0.28$

Interprétation :

On trouve $R=0.28$, cela signifie que si on fait réaliser ces mesures dans 2 jours différents, on peut s'entendre à avoir des résultats qui diffèrent au plus de 0.28% en cobalt.



I- Analyse de la variance

On effectue une analyse de variance par l'application du test "Fisher". On calcule F_{obs} en fonction des deux écarts types S_r & S_R obtenus.

La statistique de Fisher :
$$F_{obs} = \frac{S_R^2}{S_r^2} = 1.39$$

La valeur critique à $\alpha=5\%$ ($\nu_1=5, \nu_2=30$) : $F_{crit} = 2.53$

F observé	F critique	Décision
1.39	2.53	Acceptable

Conclusion :

La valeur calculée $F_{obs} < F_{crit}$, ce qui signifie que les deux écarts types sont de même ordre de grandeur et par conséquent la méthode est bien fidèle.

2. Etude de la Fidélité "Méthode 2"

1.1 Tableau des données

Echantillon	jour1	jour2	jour3	jour4	jour5	jour6
1	8.08	7.77	7.55	7.84	7.81	7.78
2	7.87	8.01	7.77	7.80	7.80	7.78
3	7.90	7.84	7.68	7.81	7.89	7.84
4	7.92	7.75	7.53	7.77	7.90	7.79
5	7.99	7.69	7.68	7.81	7.79	7.63
6	8.02	7.68	7.73	7.79	7.75	7.91
Moyenne	7.96	7.79	7.66	7.80	7.82	7.79
Ecart type	0.08	0.12	0.10	0.03	0.06	0.09
Variance	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01

Tableau 55 : Résultats des analyses de Cobalt dans le Tv. Grillé "Méthode 2", (Avec dilution 2%)

1.2 Traitement des données

g- Normalité des données

- Les données suivent une distribution normale d'après le logiciel "Mintab".

h- Test des valeurs aberrantes

Echantillon	jour1	jour2	jour3	jour4	jour5	jour6
G_a	1.47	1.80	1.14	1.56	1.29	1.32
G_b	1.15	0.88	1.32	1.42	1.24	1.71
G (5%,10)	1.887					
G (1%,10)	1.973					

Tableau 56 : Résultat test "Grubbs simple"

Interprétation :



On remarque que tous les valeurs des rapports G_a et G_b sont inférieurs à celles de $G_{\text{tabulé}}$, donc il n'y a pas de valeurs aberrantes.



i- Test de Cochran:

	V. Obtenue	V. Critique	Conclusion
$S^2 \max$	0.015	0.445	Acceptable
$\sum s_i^2$	0.043		
C_{obs}	0.349		

Tableau29 : Résultat "test Cochran"

Interprétation :

La valeur $C_{observé} < C_{critique}$, donc l'ensemble des variances des différentes méthodes sont homogène. Vu que le test est valide, on calcule l'écart type de répétabilité et l'écart type de reproductibilité

j- Ecart type de répétabilité

L'écart type de Répétabilité S_r est calculé en divisant la somme des variances par le nombre de jour :

Somme des variances	Nombre de jour	Ecart type de répétabilité
0.043	6	0.09

✓ Limite de répétabilité à 95% :

$$r = 2.83 * S_r$$

$$r = 0.25$$

Interprétation :

On trouve $r = 0.25$, cela signifie que dans un même laboratoire, même méthode et dans le même jour, la différence maximale au risque de 5%, qui sépare 2 résultats vaut 0.25% de cobalt sur un échantillon dont la moyenne est proche de 7.80.

k- Ecart type de Reproductibilité

L'écart type de Reproductibilité S_R est calculé en fonction de la variance indépendante S_L^2 et la variance de répétabilité S_r^2 (voir rappels statistiques).

Variance entre les moyennes	0.009
Variance de Répétabilité S_r^2	0.007
Nombre de mesure	6.000
La variance indépendante S_L^2	0.008
Variance de reproductibilité	0.015
Ecart type de reproductibilité	0.124

✓ Limite de reproductibilité à 95% :



$$R=2.83*S_R$$
$$r=0.35$$



Interprétation :

On trouve $R=0.35$, cela signifie que si on fait réaliser ces mesures dans 2 jours différents, on peut s'entendre à avoir des résultats qui diffèrent au plus de 0.35% en cobalt.

I- Analyse de la variance

La statistique de Fisher : $F_{obs} = \frac{S_R^2}{S_r^2} = 2.13$

La valeur critique à $\alpha=5\%$ ($\nu_1=5, \nu_2=30$) : $F_{crit} = 2.53$

F observé	F critique	Décision
2.13	2.53	Acceptable

Conclusion :

La valeur $F_{obs} < F_{crit}$ cela signifie que les deux écarts types sont de même ordre de grandeur et par conséquent la méthode est bien fidèle.



Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus lors de cette étude traitant le développement d'une nouvelle méthode de mise en solution totale du minerai BOUZZAR (Tv. Grillé c à d Après grillage).

Ce travail a nécessité l'étude de :

- ☞ Plusieurs méthodes de mise en solution,
- ☞ L'influence des deux facteurs (Granulométrie, dilution) sur le résultat d'analyse.
- ☞ L'exactitude de la méthode.

D'après le travail qu'on a réalisé, on a pu développer deux méthodes de mise en solution, étudier l'effet de deux facteurs.

La fidélité des méthodes a été étudiée par évaluation de la répétabilité et reproductibilité interne. La méthode est bien répétable et reproductible.

L'étude de l'exactitude de la méthode développée n'a malheureusement pas pu être intégralement Complétée. C'est essentiellement l'absence d'un échantillon de référence qui est la cause de ce résultat, et non la méthode en elle-même.

Avec un délai supplémentaire, il est probable de pouvoir certifiée un échantillon à travers une étude inelaboratoire, afin de pouvoir déterminer la justesse de la méthode pour compléter le travail qui a déjà été accompli.



Enfin, ce stage m'a été très utile dans la mesure où il m'a permis de prendre contact avec le monde professionnel. En effet, il a été une expérience très bénéfique et opportune car il m'a permis de confronter mes connaissances théoriques à la vie pratique et professionnelle.



Bibliographie

- [1] : <http://www.managemgroup.com/Le-groupe/Profil>.
- [2] : Rapport de stage professionnel LP-ACQ "Analyse chimique et Qualité".
- [3] : Projet de Fin d'études LST physico-chimie des matériaux.
- [3] : <http://fr.slideshare.net/Managem/managem-prsentation-corporate>.
- [4] : Rapport Achraf diaae Projet Fin d'études EMI PI.
- [5] : <http://www.congovision.com/science/kitenda.html> Science technologie.
- [6] : *INRS Fiche toxicologique Cobalt et composés minéraux*
- [7] : *INRS Cobalt et ses dérivées*
- [8] : Méthode d'analyse de diverses substances minérales Tome4
Analyse par volumétrie, Gravimétrie, Spectrométrie UV-Visible et INFRAROUGE et Chromatographie ionique et gazeuse (Roches, minerais, tourbes et liquides)
Carol De Blois, chim.M.Sc. 1991
- [9] : Mise en solution des matériaux avant analyse
Michel VERNET Ingénieur de Recherche, Responsable du Laboratoire de Chimie au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) et Kuppusami GOVINDARAJU Responsable du Laboratoire de Spectrochimie et de Géostandards au CRPG.
- [10]: Axe " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- [11]: I.N.S.A. de ROUEN Laboratoire de chimie analytique U.V. ANA2 ABSORPTION ATOMIQUE DE FLAMME.
- [12]: <https://moodle.insa-rouen.fr/mod/resource/view.php?id=291>.
- [13]: MST CAC Assurance qualité et Bonnes pratiques de Laboratoire Pr C. Ameziane HASSANI.
- [14]: Cours M^r C.IHSSANE et M^{me} O.SQUALI.
- [15]: LASEM *Mise au point et validation d'une méthode de dosage du mercure dans l'air*.
- [16]: Guide sur la vérification et la validation des méthodes d'essais et d'étalonnage selon l'ISO/CEI 17025
- [17]: http://fr.wikipedia.org/wiki/Cristallographie_aux_rayons_X.
- [18]: <http://www.jybaudot.fr/Inferentielle/anova.html>



Annexel

TABLE GRUBBS

P	Grubbs simple		Grubbs double	
	1%	5%	1%	5%
3	1,155	1,155	—	—
4	1,496	1,481	0,000 0	0,000 2
5	1,764	1,715	0,001 8	0,009 0
6	1,973	1,887	0,011 6	0,034 9
7	2,139	2,020	0,030 8	0,070 8
8	2,274	2,126	0,056 3	0,110 1
9	2,387	2,215	0,085 1	0,149 2
10	2,482	2,290	0,115 0	0,186 4
11	2,564	2,355	0,144 8	0,221 3
12	2,636	2,412	0,173 8	0,253 7
13	2,699	2,462	0,201 6	0,283 6
14	2,755	2,507	0,228 0	0,311 2
15	2,806	2,549	0,253 0	0,336 7
16	2,852	2,585	0,276 7	0,360 3
17	2,894	2,620	0,299 0	0,382 2
18	2,932	2,651	0,320 0	0,402 5
19	2,968	2,681	0,339 8	0,421 4
20	3,001	2,709	0,358 5	0,439 1
21	3,031	2,733	0,376 1	0,455 6
22	3,060	2,758	0,392 7	0,471 1
23	3,087	2,781	0,408 5	0,485 7
24	3,112	2,802	0,423 4	0,499 4
25	3,135	2,822	0,437 6	0,512 3
26	3,157	2,841	0,451 0	0,524 5
27	3,178	2,859	0,463 8	0,536 0
28	3,199	2,876	0,475 9	0,547 0
29	3,218	2,893	0,487 5	0,557 4
30	3,236	2,908	0,498 5	0,567 2
31	3,253	2,924	0,509 1	0,576 6
32	3,270	2,938	0,519 2	0,585 6
33	3,286	2,952	0,528 8	0,594 1
34	3,301	2,965	0,538 1	0,602 3
35	3,316	2,979	0,546 9	0,610 1
36	3,330	2,991	0,555 4	0,617 5
37	3,343	3,003	0,563 6	0,624 7
38	3,356	3,014	0,571 4	0,631 6
39	3,369	3,025	0,578 9	0,638 2
40	3,381	3,036	0,586 2	0,644 5





Annexe2

TABLE DE FICHER A 95%



	v_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
v_2														
1		161	199,5	215,7	224,6	230,2	234	236,8	239	240,5	241,9	243,9	245,9	248
2		18,5	19	19,16	19,25	19,3	19,33	19,35	19,4	19,38	19,4	19,41	19,43	19,45
3		10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66
4		7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6	5,96	5,91	5,86	5,8
5		6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56
6		5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,1	4,06	4	3,94	3,87
7		5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44
8		5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,5	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15
9		5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94
10		4,96	4,1	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77
11		4,84	3,98	3,59	3,36	3,2	3,09	3,01	2,95	2,9	2,85	2,79	2,72	2,65
12		4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54
13		4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,6	2,53	2,46
14		4,6	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,6	2,53	2,46	2,39
15		4,54	3,68	3,29	3,06	2,9	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,4	2,33
16		4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28
17		4,45	3,59	3,2	2,96	2,81	2,7	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23
18		4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19
19		4,38	3,52	3,13	2,9	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16
20		4,35	3,49	3,1	2,87	2,71	2,6	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,2	2,12
21		4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,1
22		4,3	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,4	2,34	2,3	2,23	2,15	2,07
23		4,28	3,42	3,03	2,8	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,2	2,13	2,05
24		4,26	3,4	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,3	2,25	2,18	2,11	2,03
25		4,24	3,39	2,99	2,76	2,6	2,49	2,4	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01
26		4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99
27		4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97
28		4,2	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96
29		4,18	3,33	2,93	2,7	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,1	2,03	1,94
30		4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93
40		4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2	1,92	1,84
60		4	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,1	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75
120		3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66
infini		3,84	3	2,6	2,37	2,21	2,1	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57



Annexe3

TABLE DE COCHRAN

p	n = 2		n = 3		n = 4		n = 5		n = 6	
	1 %	5 %	1 %	5 %	1 %	5 %	1 %	5 %	1 %	5 %
2	—	—	0,995	0,975	0,979	0,939	0,959	0,906	0,937	0,877
3	0,993	0,967	0,942	0,871	0,883	0,798	0,834	0,746	0,793	0,707
4	0,968	0,906	0,864	0,768	0,781	0,684	0,721	0,629	0,676	0,590
5	0,928	0,841	0,788	0,684	0,696	0,596	0,633	0,544	0,588	0,506
6	0,883	0,781	0,722	0,616	0,626	0,532	0,564	0,480	0,520	0,445
7	0,838	0,727	0,664	0,561	0,568	0,480	0,508	0,431	0,466	0,397
8	0,794	0,680	0,615	0,516	0,521	0,438	0,463	0,391	0,423	0,360
9	0,754	0,638	0,573	0,478	0,481	0,403	0,425	0,358	0,387	0,329
10	0,718	0,602	0,536	0,445	0,447	0,373	0,393	0,331	0,357	0,303
11	0,684	0,570	0,504	0,417	0,418	0,348	0,366	0,308	0,332	0,281
12	0,653	0,541	0,475	0,392	0,392	0,326	0,343	0,288	0,310	0,262
13	0,624	0,515	0,450	0,371	0,369	0,307	0,322	0,271	0,291	0,243
14	0,599	0,492	0,427	0,352	0,349	0,291	0,304	0,255	0,274	0,232
15	0,575	0,471	0,407	0,335	0,332	0,276	0,288	0,242	0,259	0,220
16	0,553	0,452	0,388	0,319	0,316	0,262	0,274	0,230	0,246	0,208
17	0,532	0,434	0,372	0,305	0,301	0,250	0,261	0,219	0,234	0,198
18	0,514	0,418	0,356	0,293	0,288	0,240	0,249	0,209	0,223	0,189
19	0,496	0,403	0,343	0,281	0,276	0,230	0,238	0,200	0,214	0,181
20	0,480	0,389	0,330	0,270	0,265	0,220	0,229	0,192	0,205	0,174
21	0,465	0,377	0,318	0,261	0,255	0,212	0,220	0,185	0,197	0,167
22	0,450	0,365	0,307	0,252	0,246	0,204	0,212	0,178	0,189	0,160
23	0,437	0,354	0,297	0,243	0,238	0,197	0,204	0,172	0,182	0,155
24	0,425	0,343	0,287	0,235	0,230	0,191	0,197	0,166	0,176	0,149
25	0,413	0,334	0,278	0,228	0,222	0,185	0,190	0,160	0,170	0,144
26	0,402	0,325	0,270	0,221	0,215	0,178	0,184	0,155	0,164	0,140
27	0,391	0,316	0,262	0,215	0,209	0,173	0,179	0,150	0,159	0,135
28	0,382	0,308	0,255	0,209	0,202	0,168	0,173	0,146	0,154	0,131
29	0,372	0,300	0,248	0,203	0,196	0,164	0,168	0,142	0,150	0,127
30	0,363	0,293	0,241	0,198	0,191	0,159	0,164	0,138	0,145	0,124
31	0,355	0,280	0,235	0,193	0,188	0,155	0,159	0,134	0,141	0,120
32	0,347	0,280	0,229	0,188	0,181	0,151	0,155	0,131	0,138	0,117
33	0,339	0,273	0,224	0,184	0,177	0,147	0,151	0,127	0,134	0,114
34	0,332	0,267	0,218	0,179	0,172	0,144	0,147	0,124	0,131	0,111
35	0,325	0,262	0,213	0,175	0,168	0,140	0,144	0,121	0,127	0,108
36	0,318	0,256	0,208	0,172	0,165	0,137	0,140	0,118	0,124	0,106
37	0,312	0,251	0,204	0,168	0,161	0,134	0,137	0,116	0,121	0,103
38	0,306	0,246	0,200	0,164	0,157	0,131	0,134	0,113	0,119	0,101
39	0,300	0,242	0,196	0,161	0,154	0,129	0,131	0,111	0,116	0,099
40	0,294	0,237	0,192	0,158	0,151	0,126	0,128	0,108	0,114	0,097

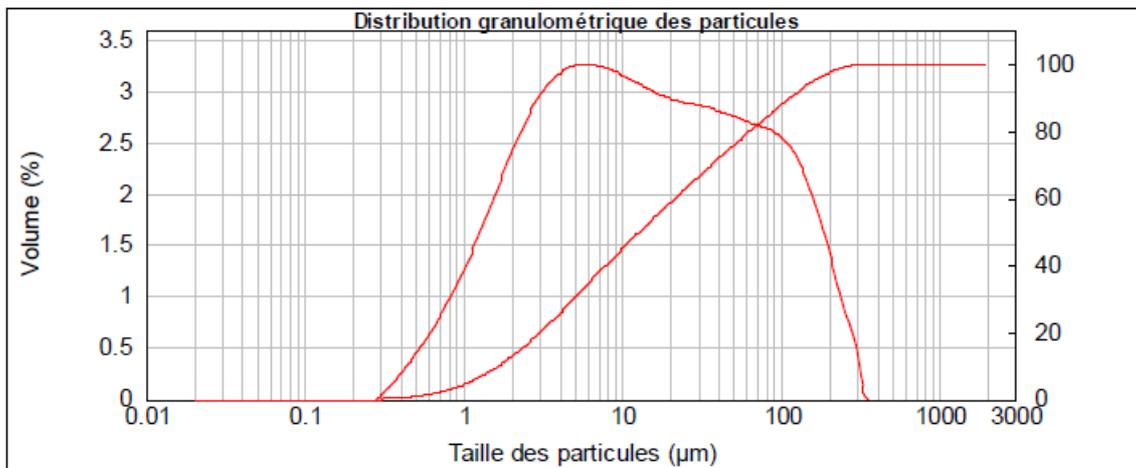
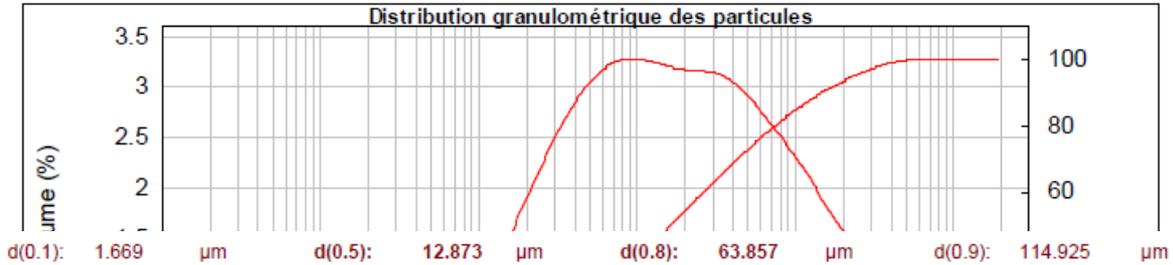
p = nombre de laboratoires à un niveau donné
n = nombre de résultats d'essai par cellule



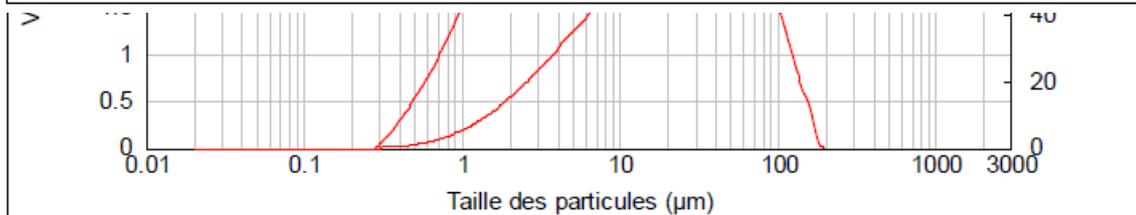
Annexe4

Résultats des analyses Granulométrie-laser :

d(0.1): 2.043 μm d(0.5): 16.625 μm d(0.8): 76.419 μm d(0.9): 151.671 μm



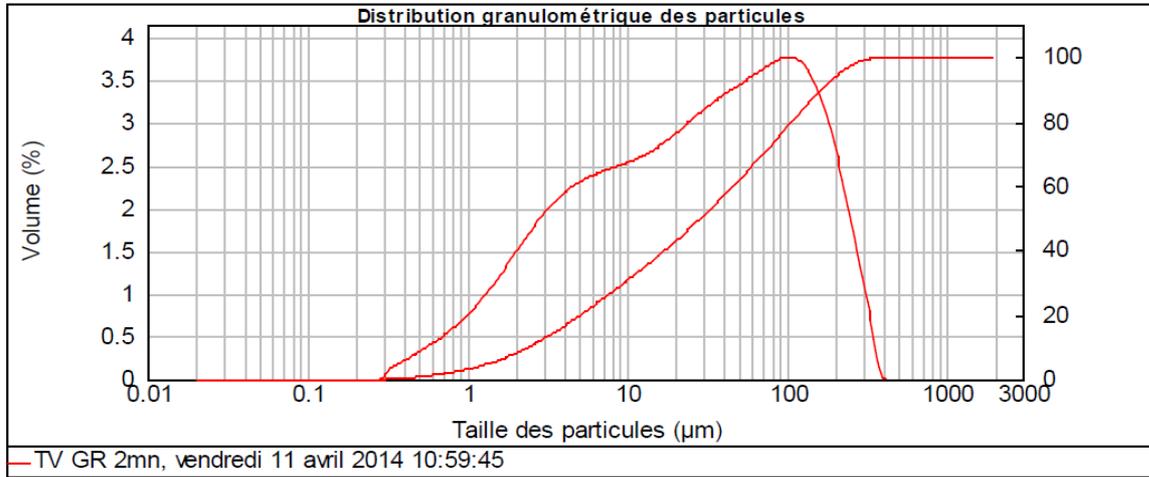
— C.CO 4mn, vendredi 11 avril 2014 10:53:39



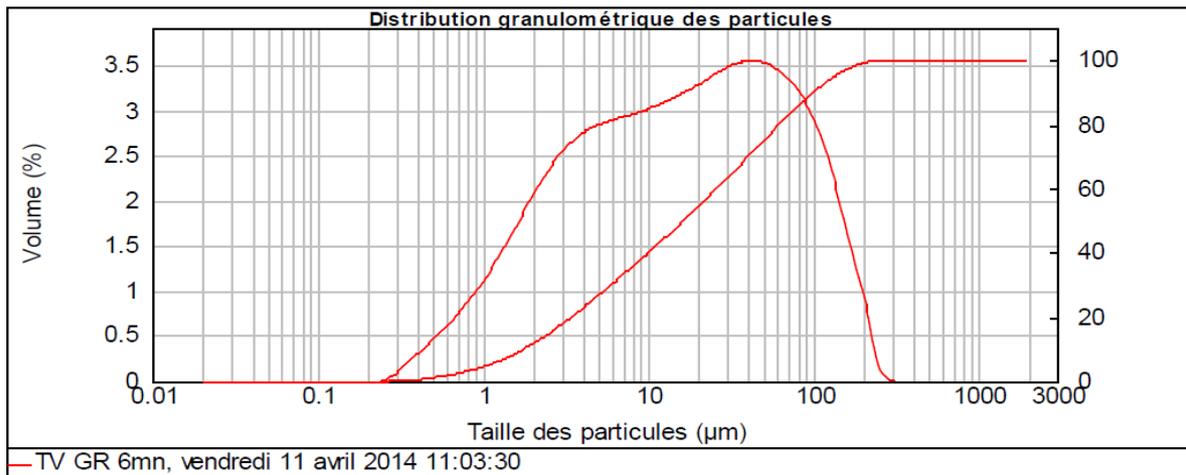
— C.CO 6mn, vendredi 11 avril 2014 10:55:56



d(0.1): 2.440 μm d(0.5): 28.874 μm d(0.8): 107.261 μm d(0.9): 164.001 μm



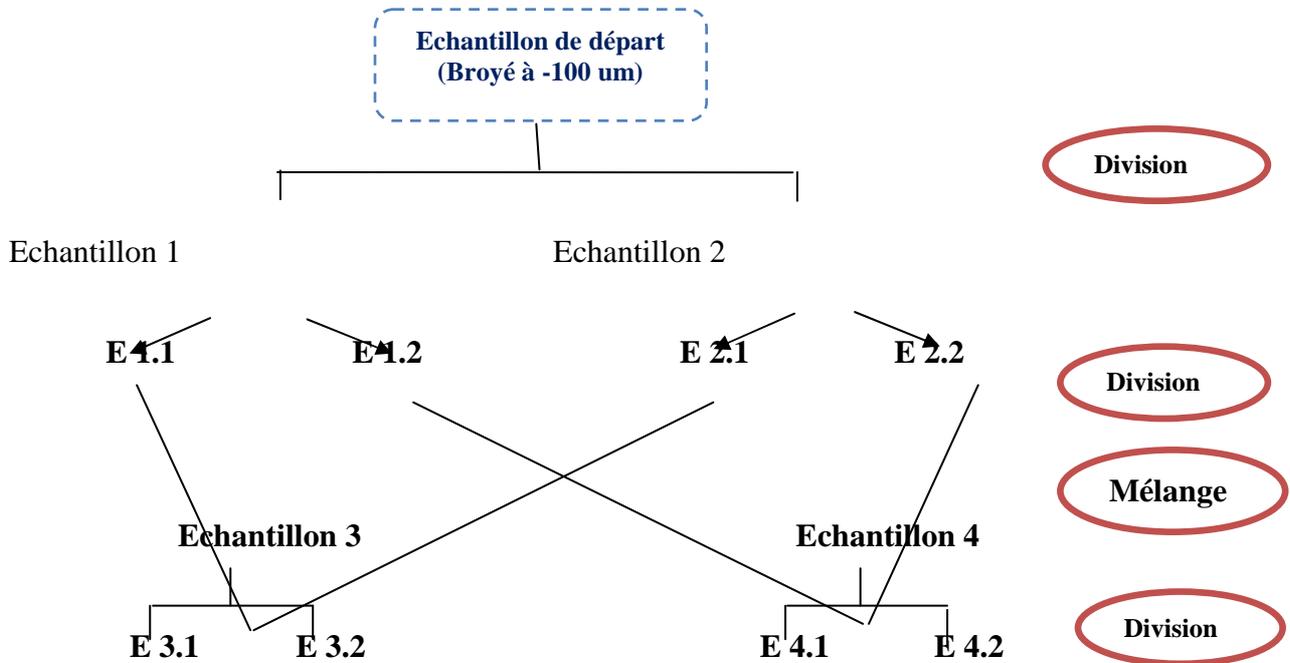
d(0.1): 1.777 μm d(0.5): 16.353 μm d(0.8): 62.094 μm d(0.9): 99.712 μm





Annexe5

La division est réalisée selon la méthode « Arbre d'échantillonnage » comme suit :



La méthode de division « Arbre d'échantillonnage » est une succession de deux divisions et d'un mélange jusqu'à l'obtention de la quantité voulue.