



Licence Sciences et Techniques (LST)

GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

Amélioration d'analyse de la fluorine par potentiométrie

Présenté par :

◆ **ZAKI Mohammed Reda**

Encadré par :

◆ **Mr AYADI Abdelaziz (Hocim Fès)**

◆ **Pr EL HADRAMI El Mestapha (FST)**

Soutenu Le 15 Juin 2012 devant le jury composé de:

- **Pr EL HADRAMI El Mestapha**

- **Pr IHSSANE Chouaib**

- **Pr LAMCHARFI Elhadi**

Stage effectué à la cimenterie Holcim à Fes REM

Année Universitaire 2011 / 2012



Remerciements

Au terme de ce projet de fin d'étude effectué au sein de la cimenterie Holcim à Fès Ras El Ma je tiens à exprimer ma gratitude et présenter mes chaleureux remerciements à **Mr. M.NACIRI** le Directeur général de la cimenterie Holcim Ras El Ma d'avoir accepté ma présence au sein de la cimenterie.

Je voudrais aussi remercier infiniment mes encadrants **Mr. Zouhir EL HAJJI, Mr. Abdelaziz AYADI, Mr. El Mustapha El Hadrami** pour leur assistance, leur disponibilité, et leur esprit large. Ils m'ont beaucoup éclairé, et ils étaient d'une si grande gentillesse. Envers qui je suis très reconnaissant pour leur suivi régulier de mon travail et tous les moyens qu'ils ont mis à ma disposition.

Je présente aussi mes remerciements et mes gratitudes à **Mr. Abdelhak MOULHYAOUI, Mme Sanae LAKHSASSI** pour leur soutien durant toute la période de stage.

Mes chaleureux remerciements vont également à **l'ensemble du personnel de la cimenterie Holcim Ras El Ma** qui était toujours prêt à répondre positivement à mes demandes, et à me rendre service.

Je remercie aussi **Mr. le président du jury** ainsi que **tous les membres du jury** d'avoir accepté d'honorer par leur présence à ma soutenance. Je tiens aussi à exprimer mes profonds respects à **mes enseignants** respectueux pour les efforts méritoires qu'ils ont consentis tout au long de la période de ma formation.

Tous mes remerciements à **toute personne qui a participé à l'élaboration de ce travail soit de près ou de loin.**

Merci à tous.



Dédicaces

J'ai le grand plaisir de dédier ce travail à :

- A mes parents :

Pour toute l'affectation et l'encouragement qu'ils m'ont prodigués malgré leur lourde responsabilité, rien ne pourrait compenser ces sacrifices sauf les sentiments d'autosatisfaction et le bonheur de voir les efforts récompensés par mes réussites.

- A mes frères et sœurs:

En témoignage des liens solides et intimes qui nous unissent tout en vous souhaitant un avenir plein de succès et de bonheur.

- Tous mes amis et collègues et particulièrement les plus intimes en témoignage des moments inoubliables, des sentiments purs, et des liens solides qui nous unissent. Veuillez accepter mes meilleurs vœux de réussite et de prospérité.

Sommaire

Introduction générale	1
Partie 1 : Présentation générale	2
Chapitre 1: Description générale de HOLCIM MAROC	3
I) L'histoire du ciment :.....	3
II) L'industrie du ciment au Maroc.....	3
III) Présentation générale de l'entreprise.....	3
IV) Historique.....	4
V) Cadre juridique.....	5
VI) Organigramme de Holcim Maroc.....	5
Chapitre 2: Le contrôle qualité des produits cimentiers	6
I) Introduction	6
II) Aperçu sur les analyses du laboratoire contrôle de qualité.....	6
Chapitre 3: Procédé de fabrication du ciment.....	9
I) Introduction	9
II) Procédé de fabrication du ciment.....	9
III) Produits commercialisés	13
Partie 2 : Sujet de stage – Amélioration d'analyse de la fluorine par potentiométrie	14
Chapitre1 : La fluorine, ses propriétés et son rôle dans la cimenterie.....	15
I) Introduction	15
II) La fluorine et ses propriétés	16
Chapitre 2: Analyse quantitative de la Fluorine par potentiométrie	19
I) Introduction	19
II) Principe de la potentiométrie.....	19
III) Protocole expérimental.....	21
Chapitre 3: Amélioration de la méthode d'analyse potentiométrique.....	24
I) Introduction	24
II) Etalonnage par le fluorure de sodium NaF	24
III) Résultats	26
IV) Interprétation des résultats	27
Conclusion	29

Introduction générale

Ces dernières années le Maroc a connu une immense croissance économique, il a lancé de nombreux projets de développement, le plan « émergence » en est un bon exemple, ce qui justifie la forte demande sur le ciment.

Pour répondre à cette demande qui est en perpétuelle augmentation, il est indispensable de maîtriser le processus de fabrication du ciment, et d'adopter les nouvelles technologies dans ce domaine pour mieux se positionner dans un marché en perpétuelle concurrence.

L'industrie mondiale du ciment se focalise de plus en plus sur le perfectionnement de la productivité par la minimisation des coûts de fabrication du clinker (produit semi-fini) et du ciment tout en maintenant la qualité du produit final.

Ce perfectionnement est concrétisé par l'utilisation d'outils de production plus performants et par un suivi continu et constant de la qualité des produits fabriqués. Une autre démarche consiste à améliorer la composition du mélange des matières premières.

En effet, l'ajout des minéralisateurs (à faible quantité) dans le mélange des matières premières permet de diminuer la température de clinkérisation (ensemble des réactions aboutissant au clinker) et donc de réduire les dépenses énergétiques tout en maintenant la qualité du clinker fabriqué.

Mon stage effectué au sein du laboratoire de la cimenterie Holcim à Fès REM, était une période précieuse pour découvrir de plus près le procédé de fabrication du ciment.

Le présent travail consiste à faire une description d'un minéralisateur qui est la Fluorine et d'améliorer l'analyse de sa teneur dans les produits intermédiaires ainsi que dans les matières premières.

Ce rapport sera constitué de deux parties chacune constituée de trois chapitres.

Les chapitres de la première partie aborderont les points suivants:

- Description générale de la société HOLCIM.
- Contrôle qualité des produits cimentiers
- Rappel sur le procédé de fabrication du ciment

La deuxième partie, consacrée au sujet de stage consistant à l'amélioration d'analyse de la fluorine par potentiométrie, traitera les points ci-dessous:

- Propriétés de la fluorine et son rôle dans la cimenterie
- Analyse quantitative de la Fluorine par potentiométrie
- Amélioration de la méthode d'analyse potentiométrique



Partie 1:

Présentation générale

Chapitre 1: Description générale de HOLCIM MAROC

I) L'histoire du ciment :

Au début de l'antiquité, on utilisait l'argile comme liant pour maçonner les pierres. Lors de la construction des pyramides, les égyptiens utilisaient un plâtre issu de la cuisson d'un gypse.

Plus tard, les Grecs puis les romains se servirent de la chaux produite par la cuisson du calcaire dans leurs constructions. À partir du premier siècle avant J-C, ils améliorent le liant en y ajoutant de la pouzzolane particules très fines d'origine naturelle (cendres volcaniques) ou artificielle (poussière de briques broyées).

II) L'industrie du ciment au Maroc :

L'industrie cimentière est l'une des activités industrielles les plus structurées et les mieux réparties sur le territoire national. Elle réalise en moyenne, 46% de la production et 50% de la valeur ajoutée du secteur «matériaux de construction».

Le marché national est réparti entre les différents acteurs, avec une prédominance de **LAFARGE** dans le nord-ouest, **Ciment du Maroc** dans le sud et **Holcim** dans le Nord-Est, le tableau ci-dessous montre leurs parts du marché :

Opérateur	Part du marché
Holcim Maroc	22 %
Lafarge Maroc	42 %
Ciment du Maroc	25%
Asment Temara	11%

Les années 90 ont constitué pour cette industrie, une période de restructuration, de développement et d'investissement. Les progrès réalisés ont permis au Maroc, d'une part, de rompre avec l'importation de ciment, d'autre part, de promouvoir à partir de 1994, l'exportation du clinker et du ciment.

III) Présentation générale de l'entreprise :

Fondée en 1912, **Holcim** Ltd est un groupe suisse leader dans les produits des matériaux de construction pour un usage varié.

Présent dans plus de 70 pays à travers le monde, le groupe est actif dans les secteurs du **ciment**, des **granulats**, ainsi que du **béton**. Il compte plus de 90000 employés à travers le monde.

Holcim Maroc est un groupe cimentier national présent dans différentes régions du Maroc et disposant d'une capacité de production de 4,5 millions de tonnes. Parmi ses activités :

- **Ciment** : En exploitant trois cimenteries (Oujda, Fès et Settat), un centre de broyage, d'ensachage et de distribution (Nador) et un centre d'ensachage et de distribution (Casablanca).
- **Bétons** : Avec 10 centrales (Fès, Nador, Settat, 2 à Rabat, 2 à Tanger, et 3 à Casablanca).
- **Granulats** : En exploitant une carrière dans la région de Benslimane.
- **Ecoval** : Plateforme de prétraitement des déchets dans la région d'El Gara à 40 km de Casablanca
- **Batipro Distribution** : Premier réseau de distribution de matériaux de construction au Maroc initié par Holcim Maroc.
- **Mateen** : Société de promotion immobilière lancé en 2007 par Holcim Maroc et deux opérateurs immobiliers marocain et français.

IV) Historique :

Ci-dessous quelques dates clés du développement de Holcim au Maroc:

1972: Construction de la cimenterie d'Oujda, sous le nom de la Cimenterie Maghrébine (CIMA). Son capital social est de 75 millions de dirhams, réparti à égalité entre l'Office pour le Développement Industriel (ODI) et la SNMC, organismes représentant respectivement le Maroc et l'Algérie.

1979: Mise en service de l'usine d'Oujda qui démarre avec une capacité de production de 1,2 millions de tonnes par an.

1980: Installation à Fès d'un centre d'ensachage d'une capacité de 500 000 tonnes par an.

1989 : Installation d'un centre de broyage à Fès d'une capacité de 350 000 tonnes par an.

1990 : Début des travaux pour la réalisation d'une ligne complète de production de clinker à Fès et lancement de l'activité BPE avec l'installation d'une première centrale à béton à Fès.

1993 : Démarrage de la deuxième cimenterie à Ras El Ma dans la région de Fès, avec une capacité de 600000 tonnes par an, pour répondre aux besoins croissants du marché national.

2001 : Certification ISO 9 001 et ISO 14 001 de la cimenterie de Fès.

2002 : Changement de l'identité visuelle: CIOR devient Holcim Maroc. Démarrage de la nouvelle activité granulats (Benslimane).

2004 : Extension de la cimenterie de Fès.

2007 : Démarrage de la cimenterie de Settât et de la plateforme de prétraitement de déchets Ecoval.

2008 : Lancement du projet de doublement de capacité de production de l'usine de Fès.

2009 : Création du premier réseau de distribution des matériaux de construction au Maroc: BATIPRO Distribution.

2010 : Lancement du projet de doublement de la capacité de production clinker de la cimenterie de Fès.

V) Cadre juridique :

Dénomination: HOLCIM Maroc

Forme juridique: société anonyme de droit Privé.

Date de création: 1976 pour une durée de 99 ans.

Activité : production et Commercialisation du Ciment.

Capital social: 910000000 DH.

Registre commercial: 24713.

N° de production fiscale: 512367.

Affiliation à la CNSS: 1515123.

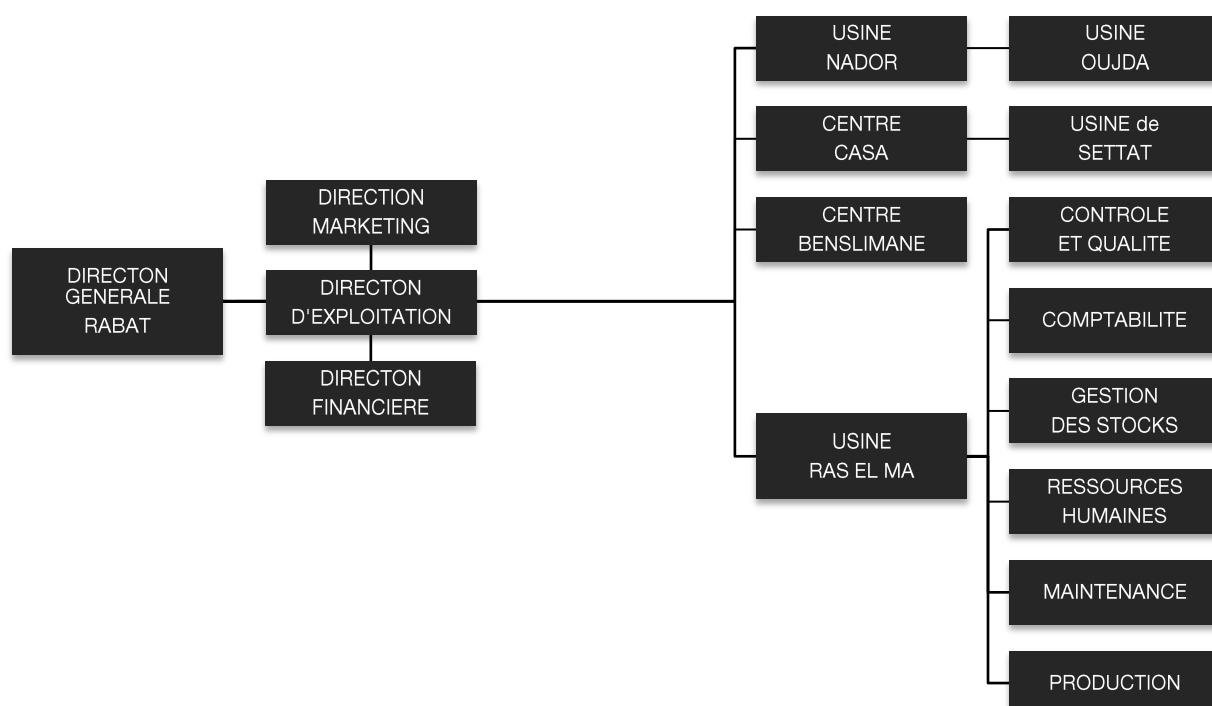
Capacité de production : 2000000t/an.

Effectif: 770

Actionnaires : Holderbank 51%, Banque Islamique 14%, Personnels 1.5%, Actions en bourse 33.5%

VI) Organigramme de Holcim Maroc :

L'organigramme de Holcim Maroc est représenté ci-dessous:



Chapitre 2: Le contrôle qualité des produits cimentiers

I) Introduction :

Le laboratoire a pour but le contrôle de qualité des échantillons prélevés de façon régulière tout au long du procédé de la fabrication depuis les matières premières jusqu'au produit fini, afin de connaître leur teneur en différents composés et de pouvoir ainsi les doser.

Les différentes analyses réalisées au laboratoire sont comme suit :

- Un contrôle du cru sorti broyeur chaque heure.
- Un contrôle de clinker chaque 2 heures.
- Un contrôle de ciment chaque 2 heures.
- Un contrôle de la farine chaude 3 fois/jour.
- Un contrôle de combustible 3 fois /jour.
- Un contrôle des matières premières 1 fois/semaine.

Les résultats de ces contrôles sont utilisés pour la correction des consignes des doseurs qui sont rectifiées automatiquement depuis la salle de contrôle.

II) Aperçu sur les analyses du laboratoire contrôle de qualité :

1. La perte au feu (P.A.F) et le taux de cendres (T.C) :

Objectif : Estimer le suivi thermique de la matière dans le procédé.

Cette analyse permet de déterminer le taux de constituants qui se volatilisent à 1000°C (principalement CO₂ et H₂O). Elle est réalisée dans un four à moufle à 1000°C pendant une durée minimale de 20 min.

La perte au feu est calculée à l'aide de la formule suivante:

$$PAF(\%) = \frac{(m_1 + m_2 - m_3)}{m_2} * 100$$

Avec :

m₁ : la masse du creuset vide (g)

m₂ : la masse d'échantillon mesuré (g)

m₃ : la masse du creuset sorti du four à moufle (g)



Figure 1: Four à moufle.

De la même manière, on fait cette l'analyse sur les combustibles pour calculer le taux de cendres (résidus de combustion) par la formule suivante :

$$TC(\%) = \frac{(m_3 - m_1)}{m_2} * 100$$

Avec, toujours :

m_1 : la masse du creuset vide (g)

m_2 : la masse d'échantillon mesuré (g)

m_3 : la masse du creuset sorti du four à moufle (g)

2. Détermination de la finesse :

Objectif : Contrôler l'homogénéisation de l'échantillon et le bon fonctionnement des broyeurs et des séparateurs.

Cette analyse effectuée par un tamiseur à courant d'air permet de déterminer la granulométrie des échantillons.

À cause du courant d'air une différence de pression se crée entre les deux niveaux du tamis. Les grains passant à travers le tamis sont entraînés par le courant d'air, ceux dont les dimensions sont supérieures aux mailles du tamis constituent le refus.

Le taux de refus peut être calculé par la formule suivante :

$$\text{Taux de refus (\%)} = \frac{m_2}{m_1} * 100$$

Avec:

m_1 : Poids pesé avant le tamisage (g)

m_2 : Poids pesé après le tamisage (g)



Figure 2: Tamiseur de la marque ALPINE.

3. Détermination de la teneur en chlorure :

Le principe repose sur le dosage potentiométrique. Le titrage se fait par une électrode d'argent et une solution de AgNO_3 servant à précipiter les ions chlorures présents dans l'échantillon analysé sous forme de AgCl selon la réaction suivante :



Figure 3: Titrateur des ions chlorures.

4. Analyse par spectromètre de fluorescence à rayon X :

La spectrométrie de fluorescence à rayon X (XRF) est une méthode non destructive pour l'analyse élémentaire des solides et liquides. L'échantillon est irradié par un intense faisceau de rayons X, ce qui provoque l'émission de rayons X fluorescents.

Principe : Un électron de la couche interne est excité par un rayon X, cet électron quitte l'atome 'excité'. Pendant le processus de désexcitation, un électron de la couche périphérique comble le vide créé par l'éjection d'électron. La différence d'énergie entre les deux couches apparaît comme des rayons X émis par l'atome.



Figure 4: Spectromètre de fluorescence X.

Le spectre des rayons X émis révèle d'un certain nombre de pics caractéristiques. L'énergie des pics conduit à l'identification des éléments présents dans l'échantillon (**analyse qualitative**), tandis que l'intensité des pics fournit la concentration des éléments présents (**analyse quantitative**).

5. Analyse par l'Ionomètre/pH-mètre :

→ Voir la 2^{ème} partie (sujet de stage) : Amélioration d'analyse de la fluorine par potentiométrie.

Chapitre 3: Procédé de fabrication du ciment

I) Introduction :

Il existe quatre procédés de fabrication du ciment qui diffèrent par la nature du traitement thermique utilisé pour la préparation du mélange cru. Ces quatre procédés sont les suivants:

- **La voie humide :**

La matière après son concassage est délayée dans l'eau, puis broyée en humide. La pâte obtenue est homogénéisée, puis alimente le four. Cette méthode est abandonnée pour des raisons d'économie d'énergie.

- **La voie semi-humide :**

La matière est préparée en voie humide puis séchée dans le four.

- **La voie semi-sèche :**

Cette méthode consiste à éliminer le plus possible d'eau non combinée, soit en filtrant le cru en pâte soit en le mélangeant avec beaucoup du cru en poudre sèche.

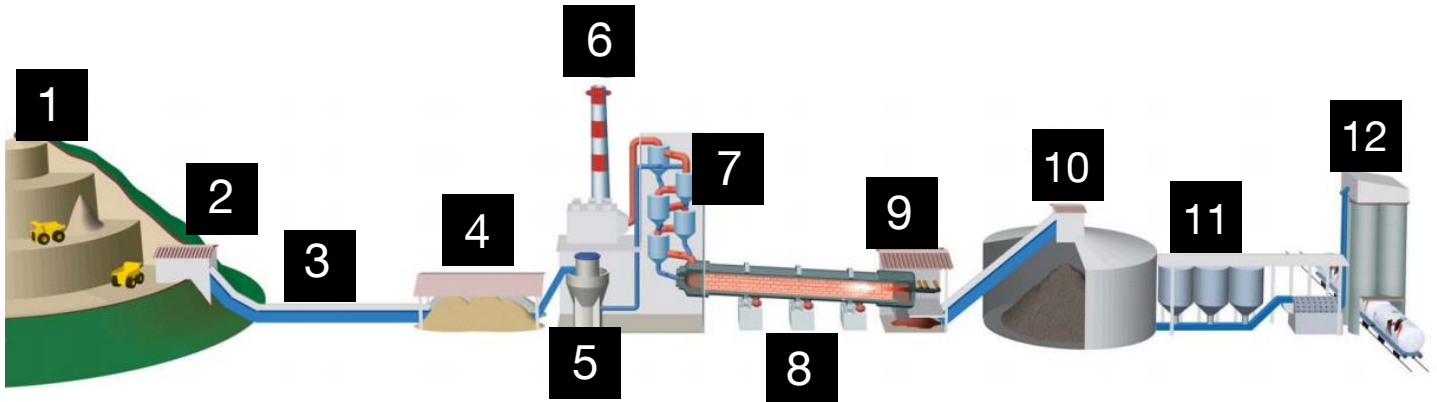
- **La voie sèche :**

C'est la méthode la plus utilisée car elle est la plus économique en énergie. Autrement dit, cette voie est plus rentable et plus optimale au niveau énergétique. C'est la méthode utilisée à HOLCIM FES REM.

II) Procédé de fabrication du ciment :

Le ciment est un produit industriel fabriqué par broyage et mélange du clinker et d'ajouts (calcaire, gypse, pouzzolane et d'autres...). Le clinker qui est le principal constituant du ciment est un produit semi-fini obtenu par la cuisson d'un mélange de matières premières (calcaire, argile, schiste, minéral de fer) à une température de 1450 ° C.

Ce mélange des matières premières est broyé finement avant la cuisson pour obtenir une « farine » aussi appelée « mélange crû » qui doit contenir certains composants (éléments chimiques) dans des proportions bien définies.



1 Carrière



Vue aérienne de la carrière de Calcaire située à proximité du concasseur principal.

Dans l'industrie du ciment, l'implantation des usines n'est pas due au hasard mais répond à des contraintes économiques. En effet, une cimenterie doit être implantée auprès des carrières de calcaires qui représentent la matière première principale dans à fin de réduire les coûts de production.

Les matières premières sont extraites de deux carrières : l'une, située à proximité de l'atelier de concassage, donne du **calcaire** (matière riche en chaux) ; l'autre, située à la région de Fès (Bhalil), donne le **schiste**.

Le reste des matières premières est soit pris depuis des sources de la région soit importé depuis l'étranger selon le besoin.

2 Concasseur



Les matières premières (calcaire, argile, schistes, minéral de fer et gypse) sont concassées dans un concasseur bi-rotor à marteaux.

En effet, la matière amenée par une bande navette doit passer entre deux rotors solidaires, tournant en sens inverse où les marteaux sont accrochés et percutent les blocs.

La finesse en sortie du concasseur est caractérisée par un refus inférieur à 5% sur le tamis de 80mm. Par ailleurs, une partie du calcaire concassé est expédié au centre de broyage et d'ensachage pour servir d'ajout au clinker et participe ainsi à la seconde unité de production.

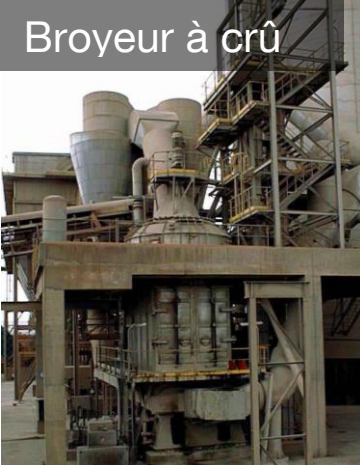
3 Transport

Les matières concassées sont transportées jusqu'à l'usine, le plus souvent par bande transporteuse.

4 Pré-homogénéisation

Après concassage de la matière première, on mélange de façon aussi homogène que possible, les différents composants.

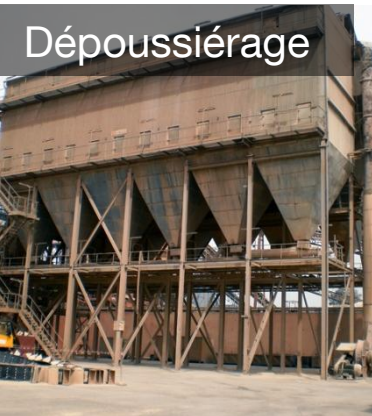
5 Broyeur à crû



Les matières préparées par le concassage et la pré-homogénéisation doivent être maintenues réduites à la finesse requise pour la cuisson.

Le broyeur est constitué de deux paires de galets à suspension flottante. Ces paires de galets sont entraînées par un plateau de broyage. Sous l'effet de la force centrifuge, la matière passe sous les galets, alors que les particules trop lourdes retombent sous le plateau de broyage dans un élévateur à godets qui les recycle dans le broyeur, les fines entraînées par le flux de gaz, sont dirigées vers le séparateur monté sur le broyeur.

6 Dépoussiérage



Une fois la matière broyée, les particules fines sont entraînées par le flux gazeux. Pour cela, on dispose avant la disparition des gaz, des filtres à manches, ils retiennent les poussières émises par les broyeurs ou contenues dans les gaz de combustion. Cette opération de dépoussiérage s'effectue avec un rendement de 99.8%.

7 Préchauffage



Avant d'introduire la matière crue dans le four, elle passe par une tour de préchauffage aussi appelée « tour Dopol » composée de 5 cyclones disposés verticalement et d'un ventilateur situé à sa partie basse qui sert à propulser les gaz chauds du four vers les cyclones.

La matière crue remonte par des élévateurs jusqu'à la partie supérieure puis elle descend et en même temps elle se réchauffe lors de son contact avec les gaz chauds.

Ces cyclones servent à déshydrater, chauffer, décarbonater partiellement la matière mais aussi à récupérer la poussière contenue dans les gaz.

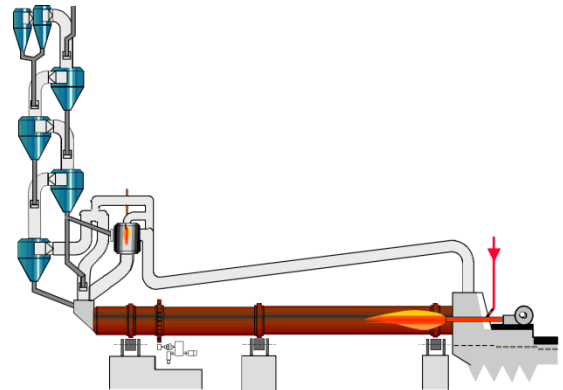
8 Cuisson



La farine provenant de la tour de préchauffage déjà décarbonatée à 60% environ, poursuit son parcours dans le four rotatif, ce dernier est de forme cylindrique de 3,6m de diamètre, de 62,5m de longueur, avec une pente d'inclinaison de 3% et une vitesse de rotation pouvant atteindre 2,5 tr/mn.

Le combustible utilisé est le coke de pétrole en marche normale et le gasoil au moment de chauffe (parfois, le charbon, les grignons d'olives ou les pneus).

En effet, la température de la zone de cuisson est de l'ordre de 1450°C, ce qui permet la combinaison des silicates bicalciques $(CaO)_2 SiO_2$ (**Bélite**) avec la chaux libre pour donner les cristaux de silicates tricalciques $(CaO)_3 SiO_2$ (**Alite**) qui grossissent, granulent, et forment ainsi du **clinker** qui se présente sous forme de grains gris foncés arrondis dont les dimensions sont irrégulières.



La chaleur nécessaire pour la réalisation de ces réactions est assurée par la combustion du coke de pétrole et des pneus déchiquetés, la rotation et l'inclinaison du four permettant la progression de la matière de l'entrée à la sortie.

9 Refroidissement



Le clinker à la sortie du four rotatif a une température comprise entre 1 200 et 1 400 °C. Il doit subir un traitement thermique sous la forme d'une trempe à l'air pour des raisons de facilité de transport, de stockage, de récupération d'énergie et de qualité.

Le refroidissement du clinker se fait à l'aide de quatre ventilateurs latéraux, dans un refroidisseur à deux grilles CPAG équipé d'un concasseur à marteaux.

10 Silo à clinker

Le stockage du clinker se fait dans un silo métallique de 5000 tonnes, équipé de trois casques d'extraction et d'un transporteur à godets et à chaînes.

11 Broyage à ciment

Après refroidissement, le clinker se présente sous forme de nodules gris foncés d'environ 2 cm de diamètre. Pour la fabrication du ciment, le clinker est broyé dans un **broyeur horizontal à boulets de débit 25 t/h** équipé d'un séparateur dynamique, et dans un **broyeur vertical de débit 115t/h**.

Selon la qualité de ciment souhaitée et en conformité avec les normes marocaines on peut ajouter dans des proportions bien définies des matières d'addition telles que le **gypse** qui est un régulateur de prise, le **calcaire**, la **pouzzolane**, et les **cendres volantes**.

Le ciment produit est acheminé au moyen des élévateurs à bandes et à godets puis stocké dans des silos en béton. Ces silos alimentent par la suite le système d'expédition du ciment en vrac et des ateliers d'ensachage.

12 Logistique

L'atelier d'ensachage et de distribution du ciment de l'usine de Fès- Ras El Ma est conçu pour la livraison des différents types de ciments, en sac ou en vrac dans des véhicules dotés de citernes. Il comporte trois ensacheuses rotatives : **une de capacité 90t/h** et **deux de capacité 120t/h**.

III) Produits commercialisés :

La société commercialise un produit semi-fini (clinker) et une gamme de ciment adaptée :

CPA 55 : ciment portland sans ajouts. Il durcit en contact avec l'eau, c'est d'ailleurs ce type qui fût utilisé lors de la construction de la mosquée HASSAN II au bord de la mer.

CPJ 45 : c'est du ciment supportant 45 MPa. Il est utilisé dans les grands travaux de masse et le béton armé.

CPJ 35 : c'est un ciment portland composé dont les principaux constituants sont le clinker du filler et du gypse. Il est utilisable dans le domaine routier pour la stabilisation des sols et des couches de chaussées.



Partie 2: Sujet de stage
Amélioration d'analyse de la
fluorine par potentiométrie

Chapitre1 : La fluorine, ses propriétés et son rôle dans la cimenterie

I) Introduction :

L'industrie mondiale du ciment se concentre de plus en plus sur l'optimisation des coûts de fabrication du clinker et par suite ceux du ciment tout en maintenant la qualité du ciment conforme à la norme marocaine en vigueur.

Cette optimisation est réalisée par l'utilisation de moyens de production plus performants et par un suivi continu de la qualité des produits. Une autre action consiste à travailler sur les **matières premières**.

L'adjonction des **minéralisateurs**¹ dans le mélange des matières premières permet de diminuer la température de cuisson d'environ 17% (1450°C à 1200°C) tout en maintenant la qualité du produit fini.

La fluorine comme agent minéralisateur est ajoutée au mélange des matières premières depuis **Décembre 2009** dans la cimenterie de Fès REM.



Figure 1: Stock de la **fluorite**² à la cimenterie de Fès REM.

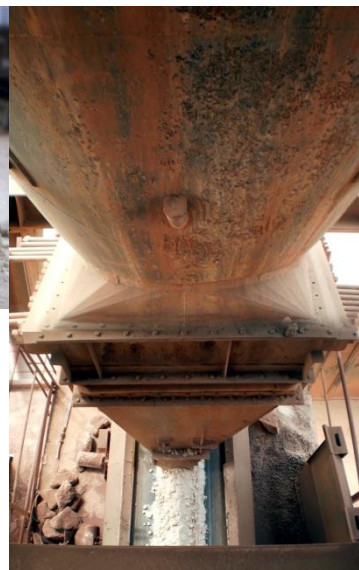


Figure 2: Trémie destinée à stocker et verser la fluorite.

¹ **minéralisateurs** : Ce sont des composés chimiques qui accélèrent la formation des phases du clinker et la combinaison de la chaux libre durant la cuisson.

² **fluorite** : désigne la roche contenant la fluorine, le principal minéral du fluor. Le suffixe "ite" venant de "lithos" qui signifie la pierre.

Dès le 15^{ème} siècle, les fluorures (comme la fluorine CaF_2 , la cryolite Na_3AlF_6 ...) étaient utilisés pour abaisser le point de fusion de divers minerais et les rendre plus fluides.

On peut expliquer le processus complexe de réaction de la fluorine par les deux points suivants :

- En présence de la fluorine, l'anion F^- entre en interaction avec les ions de la surface des solides et la déforme. Cette surface maintenue à un état énergétique élevé abouti à la polarisation, la déformation et le réarrangement des atomes, ce qui augmente l'activité de ces solides soit pour former des nouvelles phases, soit pour provoquer sa fusion.
- En présence de la fluorine, la silice et le carbonate de calcium réagissent pour former la **spurrite** $2[2\text{CaO}.\text{SiO}_2]\text{CaCO}_3$, qui favorise la transition entre C_2S (silicate bicalcique ou Bélite) et C_3S (silicate tricalcique ou Alite) à des températures inférieures à la normale.

En général, le minéralisateur accélère une ou plusieurs étapes pendant la clinkerisation (formation de clinker) :

- Accélération de la décomposition du CaCO_3 .
- Accélération des réactions à l'état solide.
- Augmentation de la quantité de phase fondue.
- Diminution de la température de formation du clinker fondu.
- Influence sur l'activité hydraulique des phases du clinker.

Le ciment produit avec ce clinker est caractérisé par une résistance à la compression plus élevée que celle du ciment ordinaire. Il est donc possible de produire un clinker à une température de cuisson plus basse avec des résistances à la compression comparables à celles du ciment ordinaire.

Avant de discuter l'analyse de la fluorine par potentiométrie, nous allons faire un rappel sur la fluorine et ses propriétés.

II) La fluorine et ses propriétés :

La fluorine CaF_2 , du latin « fluere » signifiant « couler ». Son nom fait allusion à sa fréquente utilisation comme fondant en métallurgie. Elle abaisse le point de fusion de divers minerais et les rendent plus fluides. Elle est réactive aux rayons ultraviolets, son nom a donné le terme "fluorescent".

Au cours des siècles, la fluorine a reçu une incroyable diversité de noms tels que Fluor mineralis, Glas-Spat, Spatum vitreum, Calx fluorata, spath fusible, spath vitreux, Fluor Spar, spath-fluor.

La fluorite peut être incolore, bleue, verte, violette, rose, jaune, marron. La diversité des couleurs est due à la présence de certaines terres rares comme l'yttrium, l'euporium...

C'est le principal minéral de fluor, elle est utilisée dans la métallurgie de l'aluminium, pour la fabrication d'acide fluorhydrique HF ainsi comme agent fondant et minéralisateur dans les cimenteries.

Les cristaux peuvent présenter des dimensions impressionnantes. Le plus grand cristal a été découvert au Nouveau Mexique (États-Unis) : son diamètre est de 2,13 m et son poids de 16 tonnes !

Les caractéristiques les plus importantes qui distinguent la fluorine sont mentionnées ci-dessous :

- *Identification*

Masse molaire : 78,075 g.mol⁻¹ (Ca 51,33 %, F 48,67 %)

Couleur : incolore, vert, rose, violet, bleu...

Système cristallin : cubique

Clivage : parfait

Dureté (selon l'échelle de Mohs) : 4

Trait : blanc

Éclat : vitreux

- *Propriétés optiques*

Indice de réfraction : $n=1,433-1,435$

Fluorescence ultraviolet : oui

Transparence : transparent à translucide

- *Propriétés chimiques*

Densité : 3,18

Température de fusion : 1403 °C

Solubilité : soluble dans HCl + borate ou AlCl₃ pour complexer les ions F⁻, dans H₂SO₄ concentré chaud, dans l'eau : nulle à 20 °C.

- *Propriétés physiques*

Radioactivité : aucune

La fluorine est fort répandue en Chine, Mexique, France, Maroc, Angleterre...

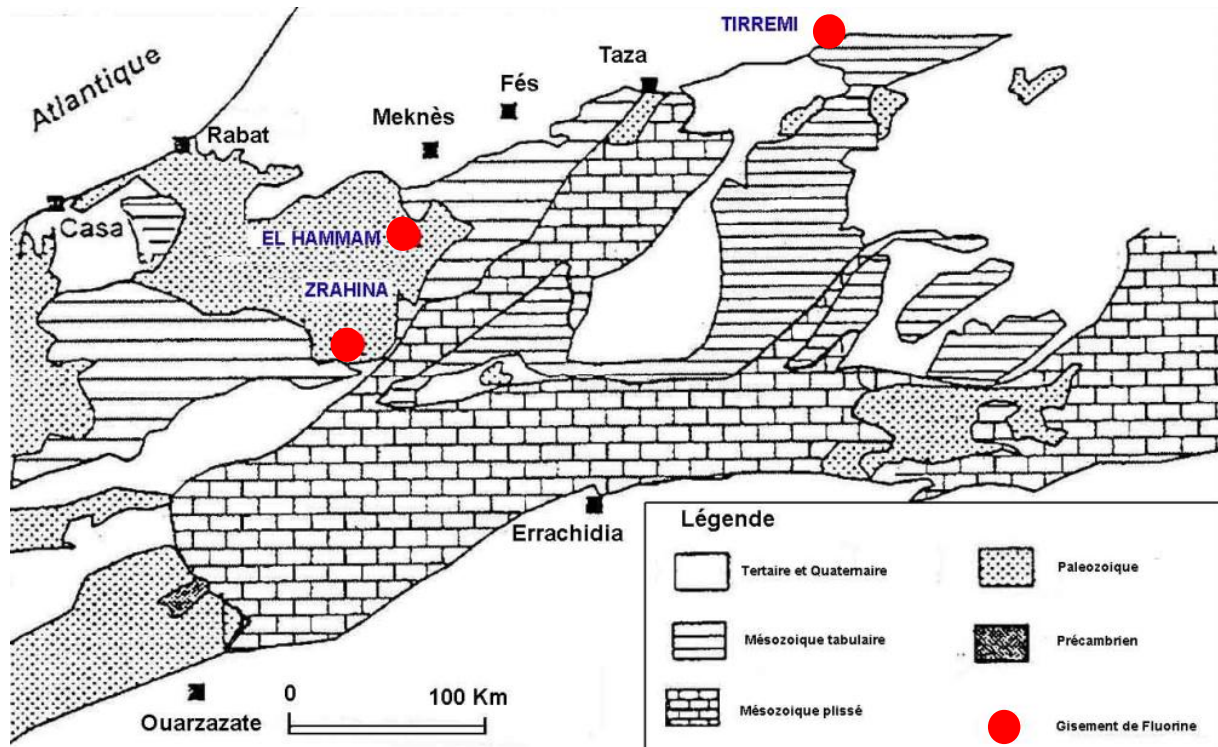


Figure 3 : Carte présentant les 3 gisements de la fluorine au Maroc

Les principaux gisements présentés sur la carte sont :

- **El Hammam** situé à 45 km au SW de Meknès, actuellement la plus grosse mine de fluorine du Maghreb, avec un champ filonien de 3 km.
- **Zrahina** avec des ressources de 2,4 Mt à 30 % CaF_2 .
- **Tirremi** avec des ressources de 870 000 t à 35 % CaF_2 .



Figure 4 : Fluorite de couleur ambrée associée à quelques petits cristaux de calcite, provenant de la mine d'El Hammam, Maroc.



Figure 5 : Fluorite, Mine d'El Hammam, Maroc

Chapitre 2: Analyse quantitative de la Fluorine par potentiométrie

I) Introduction :

Le chapitre précédent a mis en évidence l'importance d'ajout de la fluorine comme agent minéralisateur permettant de baisser la température de cuisson de clinker, améliorer sa qualité, et par suite réduire les dépenses énergétiques et le coût de la tonne du ciment (utiliser moins de clinker minéralisé (plus réactif) dans le ciment).

La fluorine est la plus chère des matières premières entrant dans la composition du mélange crû, ceci exige beaucoup de soin et de précision au niveau de l'analyse de sa teneur dans les produits intermédiaires à fin de réaliser la qualité souhaitée du produit final.

Le laboratoire contrôle de qualité de la cimenterie Holcim Maroc de Fès REM est équipé d'un ionomètre /pH-mètre destiné à l'analyse de la fluorine. À l'aide de cet appareil on peut mesurer le pH et déterminer l'activité des ions fluorures par titrage potentiométrique.

De toutes les méthodes électrochimiques, la potentiométrie est certainement la méthode la plus fréquemment utilisée. Elle est devenue très importante grâce au développement des électrodes ioniques sélectives (EIS). Le principe revient à créer une pile dans laquelle l'analyte (ce qu'on cherche à déterminer) intervient de façon que la différence de potentiel obtenue soit en relation avec sa concentration.

II) Principe de la potentiométrie :

Tout dosage potentiométrique repose sur une mesure de différence de potentiel dans des conditions de courant constant (généralement nul), entre deux électrodes qui plongent dans une solution d'échantillon. Chaque électrode constitue une demi-pile. On distingue :

L'électrode de référence, une électrode Ag/AgCl (un fil de Ag recouvert de AgCl baignant dans une solution de KCl) qui forme une demi-cellule électrochimique de référence, dont le potentiel est constant par rapport à celui de la solution échantillon.

Le contact électrique avec la solution s'effectue par l'intermédiaire d'une fine pastille poreuse en verre fritté qui constitue le pont de jonction électrolytique. Les ions ayant tendance à migrer à travers ce pont, il en résulte un faible

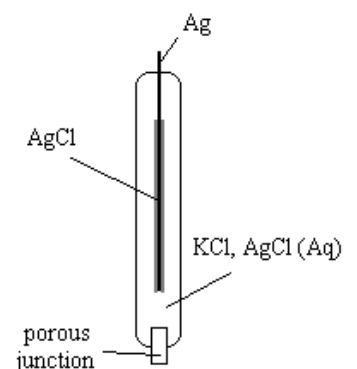


Figure 6 : Schéma montrant une électrode de référence.

potentiel de jonction E_j que l'on diminue en choisissant comme pont salin une solution saturée de KCl.

L'électrode ionique sélective (EIS), encore appelée électrode de travail ou indicatrice comportant une électrode de référence interne (ERI) baignant dans une solution de l'analyte (dans notre cas elle s'agit d'une solution des fluorures) et servant de référence. Cette électrode est séparée de la solution échantillon par une membrane sensible aux ions.

L'activité ionique est le nombre des ions effectifs, donc l'EIS est amenée à mesurer l'activité ionique et non la concentration. Pour mesurer la concentration deux actions seront appliquées :

- Ajout d'une concentration constante d'un électrolyte inerte TISAB.
- Dilution des solutions standards et des échantillons de mesure.

La chaîne de mesure ainsi réalisée est donc la suivante :

ERI / membrane d'EIS / sol. échantillon / Jonction / Electrode de référence externe

La différence de potentiel (ddp) entre l'électrode de référence interne et la paroi interne de la membrane de l'EIS est une constante fixée par construction (nature de l'électrode de référence et solution d'analyte de référence d'activité $a_{i,\text{référence}}$). En revanche, la ddp qui apparaît entre la paroi externe de la membrane et la solution échantillon ($E_{\text{memb.}}$) dépend de l'activité de l'analyte ($a_{i,\text{solution}}$), ce que traduit la relation suivante dérivée de l'équation Nernst :

$$E_{\text{memb.}} = 2.303 \frac{RT}{zF} \log \frac{a_{i,\text{solution}}}{a_{i,\text{référence}}}$$

La ddp mesurée E_{cellule} entre les deux bornes de la chaîne de mesure est donc :

$$E_{\text{cellule}} = E_{\text{ERI}} + E_{\text{memb.}} - E_{\text{ERE}} + E_j$$

Les deux termes E_{ERI} et E_{ERE} sont indépendants de la concentration en analyte i à doser. Au cours d'un dosage, ils n'ont pas de raisons de varier. Il en résulte que le potentiel de la cellule dépend de celui de la membrane (à l'approximation près de E_j).

Finalement la différence de potentiel mesurée est reliée à l'activité a_i de l'espèce ionique i à doser dans la solution échantillon par :

$$E_{\text{cellule}} = E' + 2.303 \frac{RT}{zF} \log a_{i,\text{solution}}$$



Figure 7: Electrode ionique sélective (EIS) aux ions fluorures avec une membrane en LaF_3 .

E' : potentiel standard de la chaîne de mesure utilisée, rend compte de tous les autres potentiels.

R : la constante des gaz parfaits (0.082 atm.L.mol⁻¹K⁻¹)

F : la constante de Faraday (96 485 C).

T : la température (25°C ou 298°K).

z : la charge de l'ion i analysé (y compris le signe + ou -) dont l'activité est a_i.

L'activité a_i d'un ion i est reliée à sa concentration c_i par la relation a_i = γ_i.c_i, dans laquelle γ_i est le coefficient d'activité, qui dépend de la force ionique totale I, c'est-à-dire de la quantité et de la charge de l'ensemble des ions présents dans le milieu.

Ainsi, pour l'ion i, de charge z, l'expression précédente devient :

$$E_{\text{cellule}} = E' + 2.303 \frac{RT}{zF} \log \gamma_i c_i$$

Dans le cas de solutions diluées, la loi de Debye-Hückel : $\log \gamma_i = -\frac{1}{2} Z_i^2 \sqrt{I}$ montre que, pour une valeur donnée de I, γ_i est constant. C'est pourquoi on ajoute aux solutions de la gamme étalon et aux solutions échantillons, une même quantité d'un électrolyte inerte, dit « électrolyte support » afin d'apporter un excès important d'ions indifférents, ce qui stabilise la force ionique à une même valeur. C'est le TISAB (pour Total Ionic Strength Adjustment Buffer) qui rend donc négligeable les variations de γ_i. Dans ces conditions, la différence de potentiel mesurée ne dépend que de la concentration en ions à analyser et la relation précédente devient :

$$E_{\text{cellule}} = E'' + 2.303 \frac{RT}{zF} \log c_i$$

Avec : $2.303 \frac{RT}{zF}$: **Pente théorique** qui est égale à - **59.16mV** (pour z=-1 charge d'ion fluorure).

III) Protocole expérimental :

+ Dans un creuset en Nickel, on mesure :

- 0.5g d'échantillon à analyser (mélange crû par exemple)
- 4g d'Hydroxyde de sodium NaOH.

On fait réagir NaOH car on sait qu'il est capable de transformer la fluorine CaF₂ (Insoluble dans l'eau) en NaF (Soluble dans l'eau) pour pouvoir faire l'analyse des ions fluorures, et ceci doit être fait à une température très élevée.



Figure 8: Echantillon de crû.



Figure 9: Creuset en Ni dans le four à 600°C.

+ Introduire le creuset dans le four à une température de 600°C jusqu'à la fusion des deux constituants (10 minutes).

L'attaque à 600°C permet de transformer la silice SiO_2 en silicate de sodium Na_2SiO_3 , et l'alumine Al_2O_3 en aluminat de sodium NaAlO_2 selon les deux réactions suivantes :



+ Sortir le creuset et l'attaquer directement à l'aide d'un chalumeau jusqu'à ce que le contenu du creuset se colore en rouge (une minute au minimum).

L'attaque par le chalumeau a pour but de compléter l'extraction de NaF à partir de la fluorine.

+ Laisser le creuset refroidir.

+ Dans un bêcher contenant environ 100mL d'acide citrique 1.5M, on trempe le creuset refroidi. Dès le premier instant une réaction se déclenche violemment entre l'acide et le contenu du creuset. À l'aide d'une baguette on complète la mise en solution de la masse contenue dans le creuset. La solution ainsi obtenue est d'une couleur jaune claire.

L'attaque par l'acide vise la complexation des cations Ca^{2+} pour qu'ils ne puissent plus réagir avec les ions fluorures F^- que nous voulons analyser, donc il se forme des citrates de calcium, et le plus important c'est qu'il reste des ions F^- en solution.

L'action violente remarquée lors de la réaction entre l'acide citrique et le contenu du creuset est due essentiellement à la réaction de l'aluminat de sodium NaAlO_2 avec l'acide.

+ Dans une fiole jaugée de 250mL on verse la solution obtenue et on complète avec de l'eau distillée.

+ Pour effectuer le titrage des ions fluorures F^- contenus dans la fiole, on procède comme suit :

Dans un bêcher, on mélange :

- 10mL d'eau distillée
- 10mL de solution **TISAB**
- 10mL de la solution renfermée dans la fiole de 250mL



Figure 10: Attaque du creuset par un chalumeau contenant du butane.



Figure 11: Creuset refroidi (3 minutes après l'attaque par chalumeau).



Figure 12: Dissolution de la masse calcinée dans l'acide.

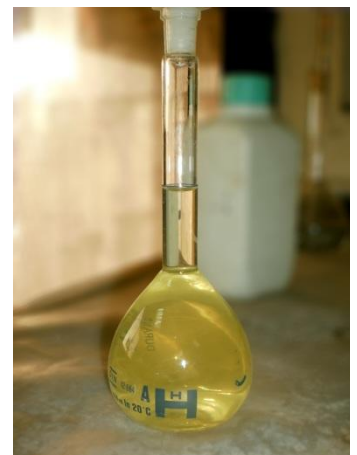


Figure 13: Fiole de 250mL contenant NaF et d'autres substances.

+ L'ionomètre équipé d'une électrode spécifique aux anions F^- donne la concentration des ions fluorures dans le mélange précédemment décrit.

Préparation d'un volume de 1L du tampon TISAB :

Placer 500 ml d'eau distillée dans une fiole d'un litre. Ajouter 57mL d'acide acétique glacial, 58 g de chlorure de sodium et 4 g de CDTA (cyclohexane diamine tetraacetic acid). Mélanger pour dissoudre. Placer la fiole dans un bain d'eau et ajouter délicatement suffisamment de NaOH (5 mol/L) pour ajuster le pH à 5,5. Diluer jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Le pH de la solution tampon doit être maintenu à 5.5 pour éviter la complexation des ions fluorures avec H^+ et surtout pour éviter l'interférence avec l'ion hydroxyde OH^- .

*L'ajout d'un même excès d'électrolyte inerte **TISAB** possédant une force ionique élevée aux échantillons et aux standards vise :*

- *Que l'effet de la force ionique soit négligeable, donc son ajout garantit une force ionique constante entre les échantillons et les standards.*
- *La complexation essentiellement des cations de fer et d'aluminium, ainsi que la décomposition des complexes de fluorures avec ces cations métalliques grâce au complexant **CDTA** (voir structure ci-contre).*



Figure 14: Ionomètre/pH-mètre de la marque METROHM.

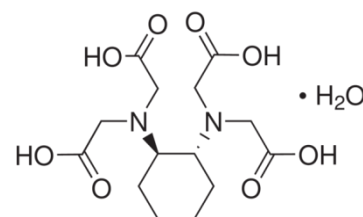


Figure 15: Structure du complexant CDTA.

Chapitre 3: Amélioration de la méthode d'analyse potentiométrique

I) Introduction :

L'analyse de la fluorine décrite précédemment s'effectuait après l'étalonnage d'ionomètre par des solutions standards préparées à partir des échantillons –soit du mélange crû soit du clinker- dont le pourcentage des ions fluorures est parfaitement connu (ces échantillons sont parvenus d'un laboratoire accrédité) .

En effet, l'analyse du mélange cru et de clinker s'est parfaitement réalisée en se référant à des échantillons standards de même nature. Par contre l'analyse des échantillons de matière première et du ciment a révélé d'un écart qui a atteint 7.3% (voir tableau ci-joint), bien que cet écart soit très tolérable par le laboratoire d'usine une amélioration de ces derniers résultats s'avère nécessaire.

Certainement, la capacité de déterminer la concentration d'un ion dans un échantillon dépend de la qualité des solutions standards qui ont été utilisées pour étalonner le système de mesure d'ionomètre. L'incapacité à préparer des solutions standards précises conduit à des résultats analytiques erronées.

Dans ce sens, l'amélioration qui sera apportée à cette analyse se situe au niveau d'étalonnage d'ionomètre par la substitution des solutions standards préparées à partir des échantillons dont la teneur en fluorures est parfaitement connue par des solutions standards diluées à partir d'une solution mère concentrée en NaF (fluorure de sodium).

II) Etalonnage par le fluorure de sodium NaF :

L'étalonnage est un procédé de normalisation d'EIS en mesurant une série de deux ou plusieurs concentrations connues des solutions. L'analyseur d'ions calcule ensuite les caractéristiques de décalage et la pente d'électrode et les utilise pour calculer la concentration des échantillons inconnus.

1. Préparation des solutions standards :

La préparation des solutions standards est réalisée à partir d'une solution mère concentrée en NaF, ensuite une série de dilutions successives est effectuée. La gamme de concentration de ces standards doit être suffisamment large pour accommoder la concentration inconnue d'échantillon de mesure.



Figure 16: Standards préparés à partir de NaF pour l'étalonnage d'ionomètre.

Avant de présenter les concentrations de ces standards, on rappelle que la solubilité de NaF dans l'eau à 20°C est de 40g.L⁻¹.

À partir d'une solution mère concentrée (3000ppm ou 0.3% en F⁻) préparée par dissolution de NaF dans l'eau distillée, on a fait des dilutions pour préparer les standards suivants : 0.2% en F⁻, 0.15% en F⁻, 0.1% en F⁻, 0.05% en F⁻.

L'électrode ionique sélective aux fluorures atteint l'équilibre plus rapidement après une augmentation de la concentration du déterminant (ion F⁻) qu'après sa diminution. Par conséquent, il est recommandé de faire l'étalonnage par les solutions standards en ordre croissant de concentration.

Remarques :

- Ces solutions standards devront toujours être conservées dans des récipients en plastique car le fluorure réagit avec la silice présente dans le verre.
- Les solutions standards et les échantillons de mesure doivent être :
 - à la même température.
 - Bien agitées pour réduire le temps de réponse d'électrode (le temps après lequel une valeur est mesurée).

2. Avantages des solutions standards préparées à partir de NaF:

Pour de nombreuses raisons ces standards conviennent cette analyse, parmi leurs avantages :

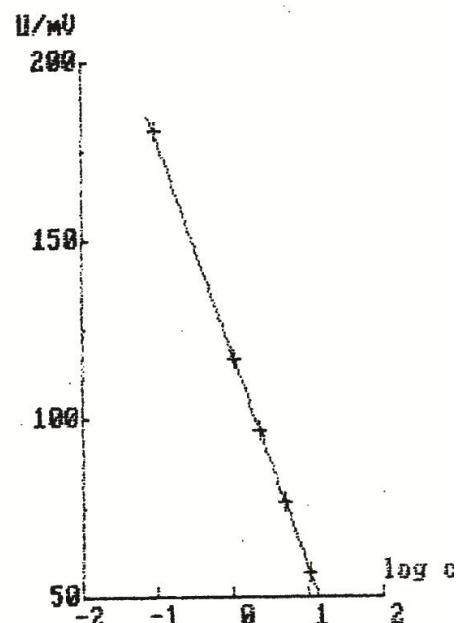
- Le temps nécessaire pour leur préparation est évidemment très court par rapport à celui requis pour l'autre démarche.
- Ces standards se caractérisent par des concentrations précises en F⁻ grâce à la simplicité du mode de leur préparation.

La pente de la droite d'étalonnage **(-59.9mV)** proche de la valeur théorique (-59.2mV) confirme la précision dans les concentrations des standards.

```
date 12-05-19 time 16:40:47
addition/subtraction method
meas.type:          std.add
electr.id           F(-)
meas.input:         1
temperature man.    25.0 C
conc.std            1000.0 ppm
V total             30.0 ml
initial voltage      179.7 mV
```

```
smpl size           10.0 ml
date                12-05-19 16:40
```

	dU/ml	U/mV	dU/mV
std.incr. 1	0.05	115.6	-64.1
std.incr. 2	0.1	95.6	-20.0
std.incr. 3	0.15	75.8	-19.8
std.incr. 4	0.2	55.9	-19.9



variance	0.009
slope	-59.9 mV
E(0)	117.8 mV
F(-1)	4.62 ppm

Figure 17: Résultats d'étalonnage par des standards préparés à partir de NaF.

	Etalonnage par des standards préparés de NaF	Etalonnage par des standards préparés à partir du mélange crû
Temps nécessaire pour préparer les standards	10 minutes au maximum	Au moins une demi-heure pour chaque standard
Mode opératoire	Facile (Dissolution de NaF et dilutions en série)	Difficile (Réaction avec NaOH dans le four, attaque par chalumeau, réaction avec l'acide citrique...)
Degré de précision des concentrations des standards	Très élevé	Elevé
Pente de la droite de calibration (mV)	-59,9	-64

Le tableau ci-dessus montre les différences entre les deux démarches au niveau d'étalonnage.

III) Résultats :

Dans ce qui suit, nous présentons les résultats des analyses effectuées sur 4 matières premières (Calcaire, argile, schiste et minéral de fer) après l'étalonnage d'ionomètre par :

A. Etalonnage par des standards préparés à partir des échantillons du mélange crû :

Calcaire (Std: 0,0135% F-)			Argile (Std: 0,0165% F-)			Schiste (Std: 0,0185% F-)			Minéral de fer (Std: 0,02% F-)		
Essais	% de F-	Ecart/Std (%)	Essais	% de F-	Ecart/Std (%)	Essais	% de F-	Ecart/Std (%)	Essais	% de F-	Ecart/Std (%)
1	0,0129	4,4	1	0,016	3,0	1	0,0181	2,2	1	0,019	5,0
2	0,0128	5,2	2	0,0155	6,1	2	0,0184	0,5	2	0,0194	3,0
3	0,0131	3,0	3	0,0162	1,8	3	0,0173	6,5	3	0,0187	6,5
4	0,0133	1,5	4	0,0153	7,3	4	0,0183	1,1	4	0,0189	5,5
5	0,0128	5,2	5	0,0158	4,2	5	0,0184	0,5	5	0,0186	7,0
6	0,0126	6,7	6	0,0158	4,2	6	0,0183	1,1	6	0,0194	3,0
7	0,0134	0,7	7	0,0162	1,8	7	0,0175	5,4	7	0,0197	1,5
8	0,0133	1,5	8	0,0164	0,6	8	0,0183	1,1	8	0,0191	4,5
9	0,0128	5,2	9	0,0159	3,6	9	0,0174	5,9	9	0,0188	6,0
10	0,013	3,7	10	0,0164	0,6	10	0,0176	4,9	10	0,0189	5,5
11	0,0134	0,7	11	0,0157	4,8	11	0,018	2,7	11	0,0187	6,5
12	0,0132	2,2	12	0,0159	3,6	12	0,0184	0,5	12	0,0192	4,0
13	0,0128	5,2	13	0,0163	1,2	13	0,0182	1,6	13	0,0196	2,0
14	0,0129	4,4	14	0,0162	1,8	14	0,0177	4,3	14	0,0192	4,0
15	0,0133	1,5	15	0,0157	4,8	15	0,018	2,7	15	0,0188	6,0
	Moy	3,4%		Moy	3,3%		Moy	2,7%		Moy	4,7%
	Min	0,7%		Min	0,6%		Min	0,5%		Min	1,5%
	Max	6,7%		Max	7,3%		Max	6,5%		Max	7%

B. Etalonnage par des standards préparés à partir de fluorure de sodium NaF :

Calcaire (Std: 0,0135% F-)			Argile (Std: 0,0165% F-)			Schiste (Std: 0,0185% F-)			Minerai de fer (Std: 0,02% F-)		
Essais	% de F-	Ecart/Std (%)	Essais	% de F-	Ecart/Std (%)	Essais	% de F-	Ecart/Std (%)	Essais	% de F-	Ecart/Std (%)
1	0,0134	0,7	1	0,0162	1,8	1	0,0181	2,2	1	0,0195	2,5
2	0,0133	1,5	2	0,0163	1,2	2	0,0184	0,5	2	0,0194	3,0
3	0,0134	0,7	3	0,0162	1,8	3	0,0178	3,8	3	0,0191	4,5
4	0,0134	0,7	4	0,0161	2,4	4	0,0183	1,1	4	0,0193	3,5
5	0,0129	4,4	5	0,0164	0,6	5	0,0177	4,3	5	0,0196	2,0
6	0,0132	2,2	6	0,0163	1,2	6	0,0183	1,1	6	0,0197	1,5
7	0,0134	0,7	7	0,0162	1,8	7	0,0178	3,8	7	0,0192	4,0
8	0,0133	1,5	8	0,0161	2,4	8	0,0183	1,1	8	0,0191	4,5
9	0,013	3,7	9	0,0159	3,6	9	0,0181	2,2	9	0,0196	2,0
10	0,0131	3,0	10	0,0164	0,6	10	0,0183	1,1	10	0,0193	3,5
11	0,0134	0,7	11	0,0159	3,6	11	0,018	2,7	11	0,0197	1,5
12	0,0132	2,2	12	0,0161	2,4	12	0,0177	4,3	12	0,0192	4,0
13	0,0132	2,2	13	0,0163	1,2	13	0,0182	1,6	13	0,0196	2,0
14	0,0129	4,4	14	0,0162	1,8	14	0,0182	1,6	14	0,0192	4,0
15	0,0133	1,5	15	0,0163	1,2	15	0,018	2,7	15	0,0197	1,5
	Moy	2,0%		Moy	1,9%		Moy	2,3%		Moy	2,9%
	Min	0,7%		Min	0,6%		Min	0,5%		Min	1,5%
	Max	4,4%		Max	3,6%		Max	4,3%		Max	4,5%

IV) Interprétation des résultats :

Les résultats obtenus montrent une différence évidente entre les deux démarches en question :

Dans le premier cas où les solutions standards ont été préparées à partir des échantillons du mélange crû, on constate que :

- L'écart maximal entre le pourcentage en F⁻ du standard et le pourcentage mesuré après l'étalonnage a atteint 7.3% dans le 4^{ème} essai sur l'argile.
- L'écart moyen entre le pourcentage en F⁻ du standard et le pourcentage mesuré après l'étalonnage a atteint 4.7% dans les essais effectués sur le minerai de fer.

Dans le deuxième cas où les solutions standards ont été préparées à partir une solution mère concentrée en NaF, on constate que :

- L'écart maximal entre le pourcentage en F^- du standard et le pourcentage mesuré après l'étalonnage a atteint 4.5% dans le 8^{ème} essai sur le minerai de fer.
- L'écart moyen entre le pourcentage en F^- du standard et le pourcentage mesuré après l'étalonnage a atteint 2.9% dans les essais effectués sur le minerai de fer.

On peut résumer brièvement les résultats obtenus dans le tableau suivant :

	Etalonnage par des standards préparés de NaF	Etalonnage par des standards préparés à partir du mélange crû
Ecart maximal entre le %F^- dans le standard et celui mesuré après étalonnage	4.5%	7.3%
Capacité d'analyser des échantillons divers (matière première, crû, clinker, ciment...) avec précision	disponible	Non disponible

En effet, la première démarche qui consiste à étalonner l'ionomètre par des solutions standards préparées à partir des échantillons de mélange crû dont la teneur en F^- est parfaitement connue a été considérablement efficace pour l'analyse des échantillons de même nature (mélange crû), par contre cette précision diminuera dans l'analyse d'autres échantillons (matières premières, clinker, ciment..).

L'étalonnage par les solutions standards préparées à partir du produit NaF a effectivement amélioré l'analyse en augmentant la précision de mesure sur des échantillons divers.

Conclusion

Mon stage de fin d'étude effectué au sein du laboratoire de la société HOLCIM de Fès m'a donné une opportunité nonpareille de développer mes connaissances sur le plan pratique ainsi que théorique.

Lors de ce stage, nous avons traité un sujet concernant l'adjonction de la fluorine dans le mélange de la matière première dans le but d'optimisation des coûts de fabrication du produit semi-fini 'Clinker' tout en améliorant sa qualité.

Nous avons vu que l'analyse potentiométrique de cet agent minéralisateur (la fluorine) doit être considérablement fiable à fin éviter tous les problèmes qui peuvent survenir à cause d'un sous ou sur-dosage, dans ce sens on a essayé d'améliorer cette analyse en substituant les solutions standards préparés à partir des produits intermédiaires par des solutions standards préparées à partir de NaF (fluorure de sodium) au niveau d'étalonnage d'ionomètre.

Les résultats obtenus ont montré une augmentation de précision dans l'analyse potentiométrique des quatre matières premières traitées, ainsi que dans divers échantillons.

Références

❖ Bibliographie

- ROCHES ET MINÉRAUX INDUSTRIELS AU MAROC. A. El Ouazzani. Journées nationales de l'industrie minérale. Marrakech, 23-25 Novembre 2005.
- Determination of Fluoride Ion Using an Ion Selective Electrode. Truman State University CHEM 222 Lab Manual 2008.
- 780/781 pH/Ion Meter METROHM, Mode d'emploi 8.781.8001FR.
- FLUORIDE CONTENT OF CLAY MINERALS AND ARGILLACEOUS EARTH MATERIALS. JOSEPHUS THOMAS, JR., H. D. GLASS, W. A. WHITE and R.M. TRANDEL. Illinois State Geological Survey, Urbana, IL 61801, U.S.A. March 1977.

❖ Webographie

- <http://www.holcim.ma/fr/produits-et-services/ciment/comment-nous-produisons-le-ciment/>
- <http://www.nico2000.net/analytical/fluoride.htm>
- <http://www.fossiliraptor.be/fluorite.htm>
- http://www.spathfluor.com/_open/op_fr/op_fr-general/histoire.htm
- http://www.futura-sciences.com/fr/definition/t/geologie-2/d/fluorine_5051/
- <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mine/caf/texcaf.htm>
- <http://pierredaiment.over-blog.com/article-la-fluorine-56996554.html>
- <http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89talonnage>