الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique Et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique
جامعة فرحات عباس- سطيف 1
Université Ferhat Abbas - Sétif 1

THÈSE

Présentée à l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision pour l'obtention du Diplôme de

DOCTORAT 3ème Cycle LMD

Domaine : Sciences et Techniques
Filière : Optique et mécanique de Précision
Spécialité : Matériaux et Engineering

Par

Bouchekrit Chafia

THÈME

Synthèse de céramiques oxydes à partir de matières premières locales

Soutenue, le :

Devant le jury composé de :

Président	**HAMIDOUCHE Mohamed**	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1
Directeur de thèse	**KOLLI Mostafa**	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1
Co-Directeur	**ALTINER Mahmut**	Professeur	Univ. Çukurova, Turquie
Examinateur	**ZEGADI Akram**	MCA	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1
Examinateur	**BELHOUCHET Hocine**	Professeur	Univ. Mohamed Boudiaf - M'sila
Membre invité	**DOUFNOUNE Rachida**	Professeure	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1

Remerciements

Avant toute chose, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Dieu, le Tout-Puissant, pour la grâce, la force et le courage dont j'ai bénéficié, ces dons m'ont permis de préserver malgré des défis rencontrés tout au long de ce travail et de le mener ainsi à son terme.

Ce travail de recherche a été réalisé au sein de l'Unité de Recherche sur les Matériaux Émergents de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1 (Sétif, Algérie), ainsi qu'au Département de Génie Minier de la Faculté d'Ingénierie de l'Université de Çukurova (Adana, Turquie), sous la direction du Pr. Kolli M. et du Pr. Altiner M.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur Mostafa Kolli, de l'Institut d'Optique et de Mécanique de Précision de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1. Je le remercie sincèrement d'avoir accepté d'encadrer mes travaux de recherche et de m'avoir accordé sa confiance tout au long de cette étude. Ses orientations éclairées, la qualité de ses conseils, ainsi que sa disponibilité constante ont été d'un apport inestimable dans la réalisation de cette thèse. Je lui suis profondément reconnaissant pour son accompagnement rigoureux, son soutien scientifique et son engagement bienveillant, qui ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je souhaite exprimer ma gratitude à Monsieur Hamidouche Mohamed, ancien directeur de l'unité de recherche en matériaux émergents à l'université Ferhat Abbas Sétif 1, pour l'aide précieuse et les encouragements qu'il m'a apportés.

J'adresse également mes sincères remerciements à mon codirecteur, Monsieur Altiner Mahmut, professeur à la Faculté d'ingénierie de l'Université de Çukurova à Adana, en Turquie, pour avoir accepté d'assurer la codirection de cette thèse. Je lui suis profondément reconnaissante pour son aide précieuse, sa disponibilité constante, ses conseils avisés, et son soutien bienveillant ont largement contribué à l'avancement et à l'aboutissement de ce travail. Je tiens également à le remercier pour les efforts qu'il a déployés et les excellentes conditions de travail qu'il m'a offertes durant mon séjour à Adana.

Je tiens également à remercier Madame la Professeure Ozen Kilic, directrice du département de génie minier à la Faculté d'ingénierie de l'Université de Çukurova à Adana, pour m'avoir accueillie durant dix mois au sein de son département.

Je tiens aussi à exprimer toute ma gratitude à Madame la Professeure Defnoune Rachida, qui a accepté de collaborer avec moi dès le début de cette thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur Hamidouche Mohamed pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de l'évaluer et de présider le jury. C'est un véritable honneur pour moi. J'adresse également mes remerciements au Professeur Belhouchet Hocine de l'Université Mohamed Boudiaf - M'Sila ainsi qu'au Docteur Zegadi Akram (Maître de conférences classe -A-) de l'Université Ferhat Abbas Sétif1 pour avoir accepté d'examiner ce travail et de siéger en tant que membres du jury.

Je remercie l'ensemble des membres du laboratoire de l'Université de Çukurova : le Pr. assist. Dr. Abdulkadir Urunveren, le Pr. assist. Dr. Nil Yapici, le Pr. assoc. Dr. Ali Can Ozdemir ainsi que Monsieur Mahmut Furkan Amasya, pour toute l'assistance et le soutien qu'ils m'ont apportés tout au long de la réalisation de ce travail.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma gratitude à tous les membres du Laboratoire de céramique avancée, et plus spécialement à Khadidja et Asma, ainsi qu'à mes proches amies Salima, Houda et Khadidja, pour avoir partagé avec moi le chemin parfois sinueux de cette thèse. Que ces années passées ensemble laissent perdurer une amitié solide et durable. Je remercie également l'ensemble du personnel du laboratoire : directeurs, doctorantes et techniciens, avec qui j'ai eu le plaisir de collaborer.

En cette occasion, je tiens à adresser un hommage sincère à tous mes enseignants, dont les compétences remarquables et le dévouement constant m'ont permis de parvenir à cet accomplissement.

Je ne pourrais conclure ces remerciements sans exprimer ma profonde reconnaissance envers ma famille, chacun d'entre eux par son nom, pour leur soutien indéfectible et leur présence constante tout au long de ces années. Leur encouragement, leur patience et leur confiance en moi ont été des sources inestimables de motivation. Ce succès, je le leur dois autant qu'à moi-même, car leur amour et leur accompagnement ont été essentiels à chaque étape de ce parcours.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

À mes très chers parents,

Mon frère et mes soeurs,

Et à toute ma famille.

Chafia

Résumé

En raison de ses propriétés remarquables, l'oxyde de magnésium (MgO) représente l'un des matériaux les plus importants. Il est très utilisé dans un large éventail de domaines, notamment pour les applications industrielles (céramiques, réfractaires, ciments), la chimie, l'agriculture, la médecine...etc. Dans la nature, on ne trouve pas un minerai de l'oxyde de magnésium MgO. Cet oxyde est, habituellement, produit à partir de diverses sources naturelles telles que les minerais carbonatés : la magnésite ($MgCO_3$) et la dolomie $MgCa(CO_3)_2$.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié la synthèse de l'oxyde de magnésium (MgO) à partir d'une dolomie locale extraite de Djebel Teiouelt (Ain M'lila) en appliquant une méthode chimique basée sur trois étapes : dissolution acide dans l'acide H_2SO_4, précipitation basique et calcination thermique. Les conditions de dissolution et de précipitation ont été variées et optimisées par la méthode Taguchi. Les résultats obtenus ont montré que la meilleure dissolution du Mg est achevée pour les conditions suivantes : température T=65 °C, concentration d'acide C=5 M, temps t=15 min, rapport S/L = 1:5. La température semble être le facteur le plus influent (58,02 %), suivie par la concentration de l'acide (38,16 %). Les deux autres paramètres (temps et rapport solide/liquide) sont d'une influence nettement moins significative. Quant à la précipitation, l'optimisation a révélé que pour maximiser la récupération du Mg dissout, il est essentiel d'utiliser le KOH comme agent de précipitation et d'augmenter le rapport OH^-/Mg^{2+} jusqu'à 10,5. La température semble être de très faible influence sur la réaction de précipitation.
Dans l'étape de la calcination, les précipités préparés précédemment ont été calcinés à différentes températures et durées. Il a été observé que la température T=800 °C et la durée de 2 heures sont suffisantes pour une transformation complète du $Mg(OH)_2$ en MgO. La variation de la température et de la durée de calcination influence significativement la taille et la morphologie des cristaux de MgO développés, leur cristallinité et leur état d'agglomération et de densification.

Cette étude a abouti à la synthèse réussie de poudres d'oxyde de magnésium à partir de la dolomie algérienne utilisée, avec de bonnes propriétés, telles que : la pureté élevée (99,45 %), la faible taille des cristallites (~16,5 nm) et l'importante surface spécifique (~70,4 m^2/g) avec un rendement réactif très attrayant (~ 97 %).

Mots-clés : Dolomie, Oxyde de magnesium, Précipitation, Dissolution, Calcination.

Abstract

Due to its remarkable properties, magnesium oxide (MgO) is one of the most important materials. It is widely used in a wide range of fields, notably for industrial applications (ceramics, refractories, cement), chemistry, agriculture, medicine, etc. In nature, there is no ore of magnesium oxide MgO. This oxide is usually produced from various natural sources such as carbonate ores: magnesite ($MgCO_3$) and dolomite $MgCa(CO_3)_2$.

As part of this thesis, we studied the synthesis of magnesium oxide (MgO) from local dolomite extracted from Djebel Teiouelt (Ain M'lila) using a chemical method based on three steps: acid dissolution in H_2SO_4 acid, basic precipitation, and thermal calcination. The dissolution and precipitation conditions were varied and optimized using the Taguchi method. The results obtained showed that the best dissolution of Mg is achieved under the following conditions: temperature T=65 °C, acid concentration C=5 M, time t=15 min, S/L ratio = 1:5. Temperature seems to be the most influential factor (58.02%), followed by acid concentration (38.16%). The other two parameters (time and solid/liquid ratio) have a significantly less significant influence. As for precipitation, optimization revealed that to maximize the recovery of dissolved Mg, it is essential to use KOH as the precipitating agent and increase the OH^-/Mg^{2+} ratio up to 10,5. The temperature seems to have very little influence on the precipitation reaction.

In the calcination step, the previously prepared precipitates were calcined at different temperatures and durations. It was observed that a temperature of T=800 °C and a duration of 2 hours are sufficient for a complete transformation of $Mg(OH)_2$ into MgO. The variation in temperature and calcination time significantly influences the size and morphology of the developed MgO crystals, their crystallinity, and their state of agglomeration and densification.

This study resulted in the successful synthesis of magnesium oxide powders from the Algerian dolomite used, with good properties such as high purity (99.45%), small crystallite size (~16.5 nm), and significant specific surface area (~70.4 m^2/g) with a very attractive reactive yield (~97%).

Keywords : Dolomite, Magnesium oxide, Precipitation, Dissolution, Calcination.

ملخص

بفضل خصائصه الرائعة، يُعتبر أكسيد المغنيسيوم (MgO) أحد أهم المواد. يُستخدم على نطاق واسع في مجموعة متنوعة من المجالات، لا سيما في التطبيقات الصناعية (السيراميك، المواد المقاومة للحرارة، الأسمنت)، الكيمياء، الزراعة، الطب، إلخ. في الطبيعة، لا يوجد خام أكسيد المغنيسيوم (MgO) و عادةً ما يتم إنتاج هذا الأكسيد من مصادر طبيعية مختلفة مثل خامات الكربونات: المغنسيت ($MgCO_3$) والدولوميت$MgCa(CO_3)_2$.

كجزء من هذه الأطروحة، درسنا انتاج أكسيد المغنيسيوم (MgO) من الدولوميت المحلي المستخرج من جبل تيبولت (عين مليلة) باستخدام طريقة كيميائية تعتمد على ثلاث خطوات: الاذابة الحمضية في حمض الكبريتيك (H_2SO_4)، الترسيب القاعدي، والمعالجة الحرارية. تم تغيير وتحسين ظروف الذوبان والترسيب باستخدام طريقة تاجوتشي. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن أفضل ذوبان لمعدن المغنيسيوم يتم تحت الظروف التالية: درجة الحرارة°C T=65 :، تركيز الحمض C=5 M ، الوقت t=15 دقيقة، نسبة المواد الصلبة إلى السائلة 1:5. يبدو أن درجة الحرارة هي العامل الأكثر تأثيرًا (58.02%)، يليها تركيز الحمض (38.16%). العاملان الآخران (الوقت ونسبة المواد الصلبة إلى السائلة) لهما تأثير أقل بكثير. أما بالنسبة للترسيب، فقد كشفت عملية التحسين أنه لتعظيم استرداد Mg المذاب، من الضروري استخدام KOH كعامل ترسيب وزيادة نسبة OH^-/Mg^{2+} إلى 10,5. يبدو أن درجة الحرارة لها تأثير ضئيل جدًا على تفاعل الترسيب.

في مرحلة المعالجة الحرارية، تم تسخين الرواسب التي تم تحضيرها مسبقًا عند درجات حرارة وأوقات مختلفة. لوحظ أن درجة حرارة T=800 درجة مئوية ومدة ساعتين كافية للتحول الكامل لـ $Mg(OH)_2$ إلى .MgO تؤثر التغيرات في درجة الحرارة ومدة التكلس بشكل كبير على حجم وشكل بلورات MgO المتكونة، وعلى بلوريتها، وحالتها من التكتل والكثافة.

أسفرت هذه الدراسة عن الانتاج الناجح لمساحيق أكسيد المغنيسيوم من الدولوميت الجزائري المستخدم، بخصائص جيدة مثل النقاء العالي (99.45%)، وحجم بلورات صغير (~16.5 نانومتر)، ومساحة نوعية محددة كبيرة (~70.4 م²/غ) مع عائد تفاعلي جذاب للغاية (~97%).

الكلمات المفتاحية: الدولوميت، أكسيد المغنيسيوم، الترسيب، الذوبان، الكلسنة.

Sommaire

Remerciements
Dédicaces
Résumé
Sommaire
Introduction ……..01

Chapitre 01 : Dolomie

1. Généralités…..……...….03

1.1. Roches carbonatées…..…….……...……03

1.2. Caractéristiques des carbonates…….……..03

1.3. Dolomitisation et dédolomitisation…….……04

1.4. Dolomie et dolomite…….……...……05

1.5. Formule chimique et structure de la dolomite…….…….……...05

1.6. Propriétés de la dolomite…….……06

1.6.1. Propriétés chimiques……..……...……06

1.6.2. Propriétés physiques……..……06

1.6.3. Propriétés optiques……..……..07

1.6.4. Propriétés thermiques……...……...……..……07

1.6.5. Propriétés mécaniques……..…….07

1.6.6. Propriétés environnementales……..……..07

1.7. Applications de la dolomie…….…….07

1.8. Dolomie algérienne - Carrière de Teiouelt –…….……..08

1.8.1. Localisation.....08

1.8.2. Exploitation de la carrière……..……09

1.8.3. Cycle de production : Carrière de Teiouelt…….……..10

1.8.4. Caractéristiques de la dolomie…….…….12

1.8.5. Caractéristiques de la dolomie de Teiouelt……...…….13

1.9. Comparaison entre quelques dolomies……..……...16

Chapitre 02 : Oxyde de magnésium

2.1. Oxyde et hydroxyde de magnésium…….……18

2.2. Propriétés physiques et chimiques du MgO et du Mg $(OH)_2$…….…….20

2.2.1. Propriétés du MgO……..……...20

2.2.2. Propriétés du Mg $(OH)_2$…….……..……..20

2.3. Catégories de l'oxyde de magnésium…….……..20

2.4. Utilisations de l'oxyde de magnésium…….……....21

2.4.1. Réfractaires et ciments……...…..……..22

2.4.2. Utilisation en médecine……..……...22

2.4.3. Autres utilisations……..……23

2.5. Production de la magnésie MgO……..……23

2.5.1. Généralités……..…….…..23

2.5.2. Décomposition thermique de la magnésite……..…….….23

2.5.3. Décomposition thermique de l'hydroxyde de magnésium……...…..….24

2.5.4. Ablation laser…….…….…..25

2.5.5. Méthode Sol-Gel…….…….…..…26

2.5.6. Synthèse chimique du MgO……..…….....28

2.5.7. Production de l'hydroxyde de magnésium (Mg $(OH)_2$)…….....29

2.5.8. Applications de l'hydroxyde de magnésium……..……34

Chapitre 03 : Synthèse de l'oxyde de magnésium à partir de la dolomie

3.1. Hydratation de la dolomie……..……..35

3.2. Dissolution chimique dans l'acide chlorhydrique…….……..38

3.3. Dissolution dans l'acide sulfurique…….……45

3.4. Dissolution chimique dans l'acide nitrique……..……47

3.5. Décomposition thermique…….……..49

Chapitre 04 : Procédure expérimentale

4.1. Introduction…….……51

4.2. Matière de départ…….……51

4.3. Méthodes…….……...…….56

4.3.1. Etape d'échantillonnage……..……...58

4.3.2. Etape de la lixiviation……..……..59

4.3.3. Etape de la précipitation……...……..62

4.3.4. Etape de la calcination……..…….67

4.4. Caractérisation des matières premières et des poudres synthétisées :…….……68

4.4.1. Fluorescence des rayons X (FRX)…….……68

4.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)……..…….…69

4.4.3. Granulométrie laser……..…….71

4.4.4. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)……..…….…..72

4.4.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)……..……..…73

4.4.6. Analyse différentielle thermique et thermogravimétrique (ATD / ATG)…...…74

4.4.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)……...……..75

4.4.8. Surface spécifique des poudres synthétisées (BET)……..……76

Chapitre 05 : Résultats et discussion

5.1. Introduction…….……79

5.2. Etape de la lixiviation…….……79

5.2.1. Caractérisation des résidus……..……..81

5.2.2. Étude de la cinétique de dissolution de la dolomie dans l'acide sulfurique à l'aide du modèle Taguchi……...…….88

5.2.2.1. Effet de la température sur le taux du magnésium dissous……..…..89

5.2.2.2. Cinétique de la dissolution : modèle du "shrinking core"……..……90

5.2.2.3. Énergie d'activation de la réaction entre la dolomie et l'acide sulfurique (H_2SO_4).....92

5.3. Etape de la précipitation…….…….94

5.3.1. Purification des précipités obtenus par la base KOH……97

5.3.2. Comportement thermique des précipités…….…….98

5.3.3. DRX des précipités calcinés à différentes températures pendant différents temps……...99

5.3.4. Observations microscopiques par MEB……..……104

1) Précipitation par KOH……...……...105

2) Précipitation par NaOH……...……...……..108

3) Précipitation par NH_4OH……...……...111

5.4. Caractérisation des précipités optimisés…….……...113

1) Analyse chimique par EDX……..……...113

2) Observations par MEB……..……..114

3) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier……..……...115

4) Distribution granulométrique…….……116

5) Taille des cristallites……..……...……...117

6) Surface spécifique (BET)……..……..118

7) Rendement après précipitation……..……..118

Conclusion.....120

Références bibliographiques……...123

Introduction

Introduction

L'oxyde de magnésium (MgO) présente des caractéristiques extrêmement intéressantes : un point de fusion élevé (~ 2800 °C), une bonne résistance chimique, une faible constante diélectrique, une résistance électrique élevée, une faible conductivité thermique, et une absence de toxicité. Il est largement utilisé dans de nombreux domaines d'application, notamment dans la production du ciment, l'élaboration de produits réfractaires, la purification de l'eau, comme matériau antibactérien, biomatériau, dans les produits pharmaceutiques et cosmétiques, dans les peintures, les matériaux supraconducteurs, les composants électroniques et optiques et les catalyseurs.

L'oxyde de magnésium (MgO) n'existe pas à l'état naturel mais il est produit à partir de différentes sources. Les principaux candidats sont : l'eau de mer, la magnésite naturelle ($MgCO_3$) et la dolomie ($MgCa(CO_3)_2$). Généralement, la production de l'oxyde de magnésium (MgO) à partir de la magnésite, par décomposition thermique, est la plus utilisée. Cependant, les gisements de magnésite sont géographiquement limités à quelques pays dans le monde, comme la Russie, la Chine, la Slovaquie, l'Australie, la Grèce, la Turquie, et le Brésil. En outre, les gisements de dolomie sont plus abondants et largement répartis dans le monde entier et dans notre pays, en particulier, ce qui en fait une source locale favorable pour la production de la magnésie.

Dans le présent travail, nous avons étudié la synthèse de l'oxyde de magnésium à partir d'une dolomie algérienne par une méthode chimique basée sur les trois étapes principales : dissolution acide, précipitation basique, et calcination thermique.

Cette thèse est subdivisée en deux parties principales : une partie bibliographique, comprenant trois chapitres, et une partie expérimentale composée de deux chapitres.

- Dans le premier chapitre de la partie bibliographique, nous avons présenté des généralités sur les roches carbonatées et ses classifications, ainsi que la dolomie, sa structure, et ses applications. Puis, nous avons concentré sur un cas particulier de dolomie algérienne qui est la dolomie de Teiouelt, et nous avons présenté ses différentes caractéristiques. Finalement, nous

avons conclu le chapitre par une comparaison entre la dolomie algérienne et d'autres dolomies provenant d'autres régions du monde.

- Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté des généralités sur l'oxyde de magnésium, notamment ses propriétés physiques et chimiques, ses applications et son importance dans la vie courante ainsi que les différentes méthodes de production à partir de diverses sources.
- Le troisième et le dernier chapitre de la partie théorique a été réservée à la présentation des différentes techniques de production de l'oxyde de magnésium à partir de la dolomie, les protocoles suivis et les réactions mises en jeu.
- Dans le premier chapitre de la partie expérimentale (chapitre 4), nous avons présenté la sélection et le choisi de la dolomie de départ, sa caractérisation et ses différentes propriétés. Nous avons présenté la procédure expérimentale et les processus suivis en détails, ainsi que les moyens et les différentes techniques de caractérisation.
- Dans le deuxième chapitre de la partie expérimentale et le dernier chapitre de cette thèse (chapitre 5), nous avons présenté les différents résultats obtenus pour chacune des étapes du processus adopté (dissolution, précipitation, et calcination) ainsi que les interprétations et les discussions correspondantes. Enfin, nous avons couronné ce travail par une présentation des propriétés du produit synthétisé dans les conditions optimisées.

Enfin, cette thèse a été couronnée par une conclusion des travaux réalisés et des résultats obtenus.

Chapitre 01 : Dolomie

1. Généralités

1.1. Roches carbonatées

Les roches carbonatées, dont la masse a augmenté depuis l'ère primaire, sont largement abondantes dans la lithosphère et qui a entrainé un appauvrissement progressif en CO_2 de l'atmosphère. Ces roches carbonatées, sont principalement des roches sédimentaires, qui sont constituées de carbonate de magnésium ($MgCO_3$: magnésite), carbonate de calcium ($CaCO_3$: calcite ou aragonite), et du fer ($FeCO_3$: sidérite), ainsi que des carbonates doubles tels que la dolomie ($CaMg(CO_3)_2$) **[Bill 17]**.

1.2. Caractéristiques des carbonates

Le calcaire et la dolomie sont des roches le plus souvent rigides, mais elles sont cassantes et fragiles et sont réactives avec les acides, ce qui les rend sujettes à la dissolution. En 1935, L. Cayeux a classé les roches carbonatées en deux catégories : les calcaires et les dolomies, de la manière décrite dans le **tableau 1.1**. Les roches dolomitiques sont rarement formées de dolomie pure et renferment généralement un certain taux de $CaCO_3$. Elles contiennent 50% ou plus de carbonates, dont la moitié au moins sous forme de dolomite $CaMg(CO_3)_2$. Les roches dolomitiques englobent les dolomies pures (90 à 100% de dolomite) et les dolomies calcaires (50 à 90% de dolomite) **[Caye 35, Bill 17]**.

Tableau 1.1 : Nomenclature des carbonates établie par L. Cayeux **[Caye 35]**.

	% Calcite	**% Dolomite**
Calcaire	> 95	< 5
Calcaire magnésien	90 à 95	5 à 10
Calcaire dolomitique	50 à 90	10 à 50
Dolomie calcaire	10 à 50	50 à 90
Dolomie	< 10	> 90

Les roches dolomitiques se différencient des roches calcaires par une dureté un peu plus élevée, entre 3,5 et 4 sur l'échelle de Mohs, alors que celle du calcaire est généralement de l'ordre de 3. Grâce à cette différence de dureté, les dolomies sont un peu plus résistantes à l'usure et à l'érosion que le calcaire. Le comportement des roches dolomitiques face à l'acide chlorhydrique à 10 % est une autre caractéristique notable des roches dolomitiques. En effet, contrairement aux calcaires qui présentent une effervescence immédiate au contact de cet acide, les dolomies ne réagissent pas à froid, ce qui facilite leur identification en les différenciant des calcaires. Cette absence d'effervescence à froid est due à la composition chimique des dolomies,

qui contient du magnésium en plus du calcium, modifiant ainsi la réactivité avec les acides. Ces propriétés font de la roche dolomitique un matériau particulier et facilement reconnaissable dans les études géologiques et les applications industrielles **[Bill 17]**.

1.3. Dolomitisation et dédolomitisation

La dolomitisation et la dédolomitisation sont deux phénomènes géologiques qui impliquent la transformation des roches carbonatées, essentiellement du calcaire en dolomite, et vice-versa. Pour la dolomitisation, elle nécessite un environnement alcalin, une température un peu élevée entre 50 et 200 °C, et une grande quantité de fluides riches en magnésium, qui sont parfois issus de saumures provenant de l'évaporation, de l'eau de mer, ou d'eaux souterraines qui ont traversé des roches à forte teneur en magnésium. En outre, des périodes plus longues de stabilité géologique sont aussi nécessaires, car elles assurent un contact continu et plus long entre les fluides et les roches, ce qui favorise la substitution des ions calcium par les ions magnésium et donc la formation de la dolomite **[Warr 00, Mach 04]**.

En ce qui concerne la dédolomitisation, c'est le processus inverse de la dolomitisation, où la dolomite se transforme en calcite. Elle exige des fluides riches en calcium et pauvres en magnésium qui émergent à travers la dolomite. Elle nécessite un environnement légèrement acidique pour favoriser la dissolution de la dolomite et la précipitation de la calcite, et sous des températures modérées à des températures élevées **[Tuck 09]**. Dans la nature, on peut distinguer deux types de dolomies : Les dolomies primaires et les dolomies secondaires.

a) Dolomies primaires

Les dolomies primaires se forment généralement par précipitation directe de la dolomie, le plus souvent dans les régions à climat chaud, dans les zones de lagunes côtières. Ces dolomies, également appelées dolomicrites, en raison de leur grain fin, ont une composition qui comprend une petite quantité de calcite et d'argile. Ces éléments confèrent aux roches leurs teintes caractéristiques, allant du rougeâtre au verdâtre. Elles se présentent généralement sous la forme de bancs minces, alternant avec des niveaux de gypse ou d'argile, ces derniers étant enrichis d'illite et de montmorillonite. On trouve également des rhomboèdres de dolomie éparses **[Bill 17]**.

b) Dolomies secondaires

Les dolomies secondaires, plus fréquentes que les dolomies primaires, sont le résultat de la dolomitisation, c'est-à-dire du remplacement total ou partiel de la calcite par de la dolomite. Les dolomies secondaires sont généralement à gros grains, ce qui leur confère un aspect rugueux. Sous l'effet de l'altération, les grains peuvent se dissocier pour former un sable dolomitique **[Bill 17]**.

1.4. Dolomie et dolomite

Le terme dolomie désigne une roche sédimentaire, essentiellement composée d'un minéral, la dolomite, mais pouvant également inclure des quantités plus ou moins importantes d'autres minéraux, comme la calcite et d'autres impuretés sous forme d'oxydes (Fe_2O_3, SiO_2…). Le terme dolomite est utilisé pour désigner le minéral composé de carbonate double de calcium et de magnésium $CaMg(CO)_2$. La composition théorique est de 30,41 % en masse de CaO, 21,86 % de MgO et 47,73 % de CO_2 **[Olsz 15]**. Elle a un rapport moyen Ca/Mg qui se situe entre 1,5 et 1,7, et qui peut varier en fonction de la formation de la source minérale **[Kash 11]**.

1.5. Formule chimique et structure de la dolomite

La dolomite a une structure cristalline hexagonale-rhomboédrique **[Abal 11]** identique à celle de la calcite **[McIn 90, Wils 08]**, mais plus complexe avec des atomes de magnésium et de calcium qui occupent en alternance la position de calcium dans la calcite, donc cette alternance crée des couches distinctes d'ions dans le réseau cristallin, voir **figure 1.1 [Bouc 10, Kawa 13]**. Les cristaux de dolomite peuvent varier de petits grains microscopiques dans les roches sédimentaires à de grands cristaux bien formés. Ces derniers montrent souvent une forme rhomboédrique caractéristique.

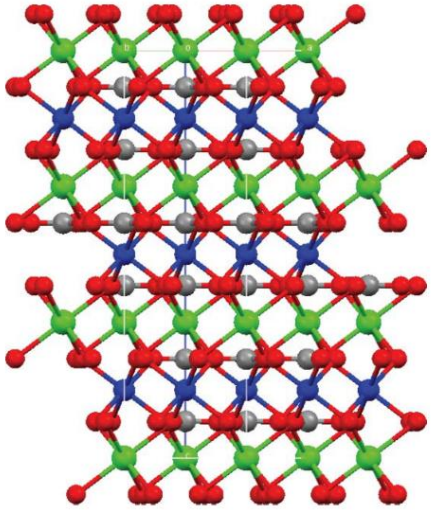


Figure 1.1 : Structure de la dolomite $MgCa(CO_3)_2$ (carbone : gris, Mg^{2+} : bleu, Ca^{2+} : vert, O_2 : rouge) **[Wils 08]**.

1.6. Propriétés de la dolomite

1.6.1. Propriétés chimiques

Réactions avec les acides

La dolomite présente une faible effervescence en présence d'acides dilués à froid (par exemple, HCl), mais effervescence plus notable lorsque celle-ci est chauffée. De plus, la dolomite est plus résistante à l'acide que la calcite en raison de sa structure cristalline plus complexe **[Gold 58]**.

1.6.2. Propriétés physiques

a) **Couleur :** Généralement blanche, grise, rose, ou brunâtre en fonction des impuretés présentes **[Dana 22]**.
b) **Dureté :** Elle est de 3,5 à 4 sur l'échelle Mohs, ce qui la rend plus dure que la calcite **[Koge 06]**.
c) **Masse volumique :** Elle est d'environ 2,85 g/cm³, légèrement plus élevée que celle de la calcite (2.63 g/cm³) **[Gold 58, Sun 24]**.

1.6.3. Propriétés optiques

a) **Indice de réfraction :** Il est environ 1,67 à 1,68, légèrement plus élevé que celui de la calcite (~ 1,65) **[Trop 97, Deer 13]**.
b) **Biréfringence :** Elle est faible (0,179), ce qui permet de différencier la dolomite des minéraux similaires **[Reed 83]**.

1.6.4. Propriétés thermiques

a) **Stabilité thermique :** La dolomite commence à se décomposer thermiquement au-delà de 700 °C, libérant du CO_2 pour former CaO et MgO **[Gold 58]**.

b) **Réaction au feu :** La dolomite ne font pas facilement, mais elle peut se calciner sous des températures élevées pour produire de l'oxyde de magnésium et de calcium **[Gold 58]**.

1.6.5. Propriétés mécaniques

a) **Résistance à l'usure :** Bonne résistance à l'abrasion, ce qui en fait un choix courant pour les applications industrielles **[Koge 06]**.

b) **Résistance à la compression :** Varie selon la texture et la pureté de la roche et se situe entre 10 et 150 MPa en moyenne **[Mors 90]**.

1.6.6. Propriétés environnementales

La dolomite est, souvent, utilisée pour corriger l'acidité des sols grâce à sa capacité à libérer des ions calcium et magnésium **[Palm 91]**.

1.7. Applications de la dolomie

On peut trouver la dolomie dans de nombreux domaines tels que les réfractaires pour aciéries et fours à ciment, la fabrication de bétons et ciments, les dentifrices, les verres à haute réfractivité, les plastiques, les cosmétiques, ainsi que dans les industries pharmaceutiques. Elle est également utilisée dans les processus chimiques, la protection de l'environnement et l'agriculture **[Boun 18]**. Généralement, la dolomie a été utilisée uniquement comme matière première dans les différentes applications, ce qui a diminué sa valeur ajoutée. Le carbonate de

calcium et de magnésium, qui ont une valeur ajoutée élevée, peuvent être générés si les composants de la dolomite peuvent être séparés **[Suli 17]**.

Une des applications les plus importantes concerne les briques réfractaires en magnésite-dolomite (Mag-Dol) qui constituent en général entre 50 et 80 % de MgO. Depuis peu, les briques réfractaires en Mag-Dol ont été utilisées à la place des briques réfractaires en MgO-Cr_2O_3 et MgO-C **[Ghas 17]**. Deux méthodes permettent de produire des briques réfractaires en magnésite-dolomite. La première consiste à prendre le clinker fondu et fritté de magnésite ($MgCO_3$) ainsi que de dolomite ($MgCa(CO_3)_2$) comme matériau de base, ce qui donne des produits plus homogènes avec des propriétés plus intéressantes et favorables. L'autre méthode est celle du mélange de magnésite et de dolomie et de leur calcination à température élevée **[Kash 11, Ghas 17]**. Ces briques réfractaires possèdent de très nombreux avantages tels qu'une haute réfractarité, une bonne résistance aux chocs thermiques, une résistance chimique élevée à haute température, une stabilité thermodynamique en présence de carbone et une résistance à l'abrasion appropriée **[Ghas 17]**. De plus, ces réfractaires sont appliqués dans diverses industries telles que les fours à acier, à verre, à chaux et à ciment **[Ghas 17, Zhan 20]**.

La dolomie été, également, utilisée comme matière première pour la préparation des précipités de carbonate de calcium (PCC), qui sont couramment utilisés en tant qu'additifs et charges dans de nombreuses industries comme le textile, le plastique, le caoutchouc, les médicaments, la peinture, les produits d'étanchéité, les cosmétiques, les denrées alimentaires et bien d'autres produits **[Soma 16]**.

D'autre part, elle a été utilisée aussi comme source de magnésium et de magnésie dans différentes branches de l'industrie telles que les industries alimentaire et pharmaceutique et la production d'engrais, de verre et de matériaux de construction. L'une des principales applications est dans le domaine des matériaux réfractaires, afin de produire des produits résistants au feu, utilisés dans les industries métallurgiques, chimiques et céramiques **[Bouc 10]**.

1.8. Dolomie algérienne - Carrière de Teiouelt -

1.8.1. Localisation

La carrière du Djebel Teiouelt, située dans les monts d'Aïn M'lila, se trouve sur le territoire de la commune d'Ouled Hamla, dans la wilaya d'Oum El Bouaghi, au nord-est de l'Algérie**.** Elle est à une quarantaine de kilomètre au sud-ouest de Constantine, plus proche de la localité de Téleghma que de celle d'Aïn M'lila. Elle s'étend sur une superficie de 270 000 m² **[Bill 17]**.

La position stratégique de la carrière permet de la trouver dans une zone centrale de l'Algérie, bien reliée aux grandes villes environnantes, telles que Batna, Oum El Bouaghi, Sétif et Constantine **(figure 1.2)**. Le terrain est bien intégré au réseau des routes de la région, ce qui favorise et facilite l'accès aux activités d'extraction et de transport des matériaux extraits **(figure 1.3).**



Figure 1.2 : Localisation géographique de la carrière du djebel Teiouelt.



Figure 1.3 : Un des massifs des monts d'Ain M'lila (Djebel Teiouelt).

1.8.2. Exploitation de la carrière

La carrière de Djebel Teiouelt, contient à peu près 18 tonnes de dolomie, actuellement exploitée par l'Algérienne des Granulats (ALGRAN), une filiale de l'Entreprise des Non Ferreux (ENOF). ALGRAN est une entreprise spécialisée dans l'extraction et la production de granulats, et cette carrière joue un rôle important dans la production de dolomie, qui est utilisée

dans de différentes industries locales : secteurs de la construction et de l'industrie, en particulier pour la production de la chaux et des réfractaires destinés à la sidérurgie, ainsi que dans l'industrie chimique et la fabrication de verre **[Bill 17]**.

1.8.3. Cycle de production : Carrière de Teiouelt

a) Abattage

Selon le Plan d'exploitation (2025), l'abattage des roches dans la carrière de Teiouelt représente un procédé essentiel pour l'extraction, basé principalement sur les travaux de forage et de tir **[Plan 25]**.

- **Travaux de forage**

Il s'agit de percer des trous dans le sol ou la roche pour préparer l'explosion qui permettra de fragmenter la roche extraite. Ces forages sont réalisés à l'aide de machines appelées foreuses ou perforatrices. La profondeur, le diamètre, ainsi que l'angle des trous sont déterminés en fonction des caractéristiques géologiques du site et des objectifs d'extraction **[Plan 25]**.

- **Travaux de tir**

Après le forage des trous, des explosifs sont insérés dans ceux-ci afin de fracturer la roche. Les charges explosives sont calculées avec précision afin d'éviter tout risque d'accident ou de dommage au site. Une fois l'explosion effectuée **(figure 1.4)**, le minerai est extrait plus facilement grâce à la fragmentation **[Plan 25]**.



Figure 1.4 : Opération de tir **[Plan 25]**.

b) Déroulement de l'opération de traitement

Le tout-venant extrait de la carrière, avec une granulométrie maximale de 450 mm, est traité dans une installation semi-fixe de marque CFBK-TELSMITH, où sont réalisées trois opérations de concassage et une opération de classification.

- **Concassage primaire**

Les extraits de la carrière sont acheminés au moyen de dumpers, les refus dont la granulométrie (40/450 mm) alimente un concasseur primaire de type à mâchoire, la réduction se fait jusqu'à (0/140 mm). Le produit passant à travers l'alimentateur est considéré comme stérile de granulométrie (0/40 mm) et déposé dans une aire de stockage **[Plan 25]**.

- **Concassage secondaire**

Réduction du produit (0/140) jusqu'à (0/50) dans un concasseur secondaire de type à cône (gy asphère).

- **Classification**

La classification du produit (0/50) issu de (03) stades de concassage se fait dans un crible vibrant à (04) étages et de $8m^2$ de superficie, Cette opération assure le classement de (05) gammes de produit : 0/3 - 3/8 - 8/15 - 15/31,5 - >31,5 **[Plan 25]**.

Tous les produits sont stockés séparément dans des aires de stockage sauf le produit > 31,5 qui est recyclé dans un concasseur tertiaire en produit (0/15).

- **Concassage tertiaire**

Les matériaux de granulométrie supérieure à 31,5 mm sont renvoyés vers un concasseur tertiaire de type cône (gyrasand) via une trémie-tampon qui régule l'alimentation. À la sortie, le produit obtenu présente une granularité comprise entre 0 et 15 mm **[Plan 25]**.

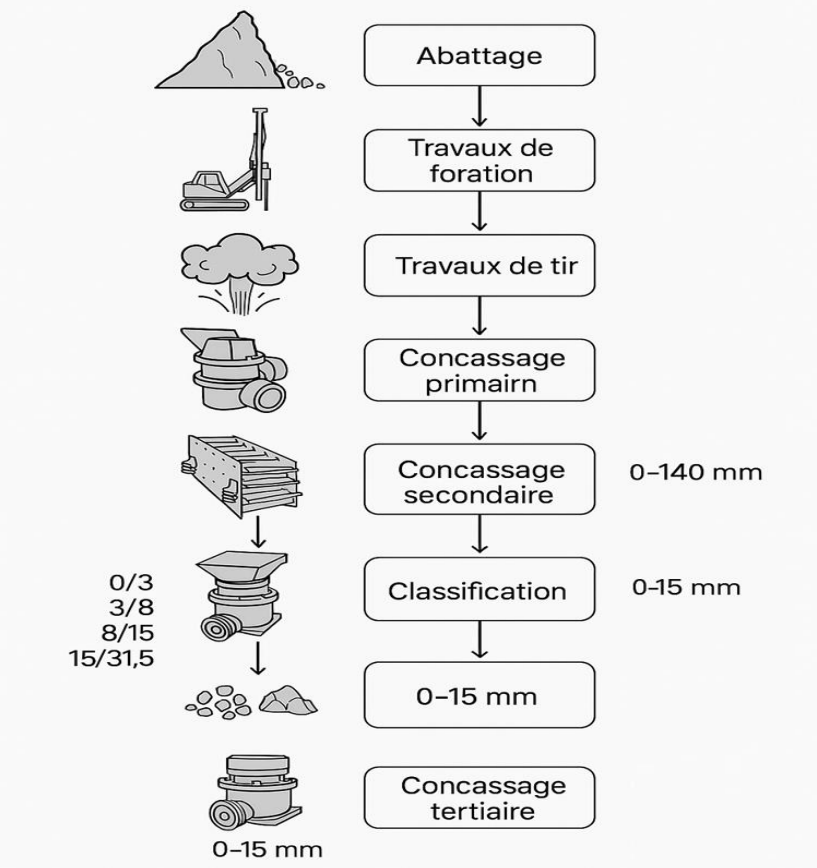


Figure 1.5 : Processus d'extraction et de concassage – Carrière de Teiouelt – **[Plan 25]**.

1.8.4. Caractéristiques de la dolomie

Les dolomies sont en effet poreuses et montrent la présence de cavités avec une forme irrégulière **(figure 1.6)**. Les dimensions de ces cavités peuvent varier de quelques millimètres à quelques dizaines de centimètres. Elles ont des formes très variées, souvent ovales, avec des contours irréguliers. Les dolomies du massif du Teiouelt sont parfois massives et denses, avec une porosité moyenne estimée à 6,80% **[Bill 17]**.



Figure 1.6 : Échantillon de la dolomie extraite de la carrière de Teiouelt.

1.8.5. Caractéristiques de la dolomie de Teiouelt

a) Analyse chimique

Les analyses chimiques effectuées par l'entreprise d'exploitation au laboratoire de l'entreprise LHOIST en Belgique sur les échantillons prélevés du gisement de Teiouelt ont notamment permis de déterminer les teneurs en CaO, MgO, SiO_2, Fe_2O_3 et Al_2O_3 (les 2 derniers ont été regroupés sous le terme R_2O_3). La composition chimique a été présentée dans le tableau 1.2 **[Bill 17]**.

Tableau 1.2 : Analyse chimique de la dolomie de Teiouelt **[Bill 17]**.

Analyse	**CaO**	**MgO**	**SiO_2**	**R_2O_3**	**P.A.F**
Min (%)	29.19	19.06	0.02	0.01	44.65
Max (%)	31.91	21.86	2.74	2.50	47.72
Moy (%)	30.87	21.13	0.36	0.60	46.64

b) Analyse physique

Des essais d'analyse physique ont été réalisés par la division de recherche du groupe **Sonarem** (Société Nationale de Recherches et d'Exploitations Minières), sur des échantillons

de dolomies de Teiouelt et les résultats ont révélé les propriétés physiques suivantes (tableau 1.3) **[Bill 17]**:

Tableau 1.3 : Propriétés physiques des échantillons de la dolomie de Teiouelt **[Bill 17]**.

	Masse volumique (Kg/m^3)	Porosité (%)	Absorption d'eau (%)
Valeurs	2590 à 2776	3.61 à 10.69	0.40 à 1.12
Moyenne	2696	6.80	0.72

c) Analyses thermiques (ATD et ATG)

Des échantillons de la dolomie de Teiouelt ont été soumis à des analyses thermogravimétriques (ATG) et thermiques différentielles (ATD) par le groupe belge LHOIST en 2012. Ces échantillons de dolomie brute, sous forme de poudres fines d'une granularité moyenne de [0-50 µm], ont donné des résultats qui sont présentés sous forme de graphiques dans la figure 1.7 **[Bill 17] :**

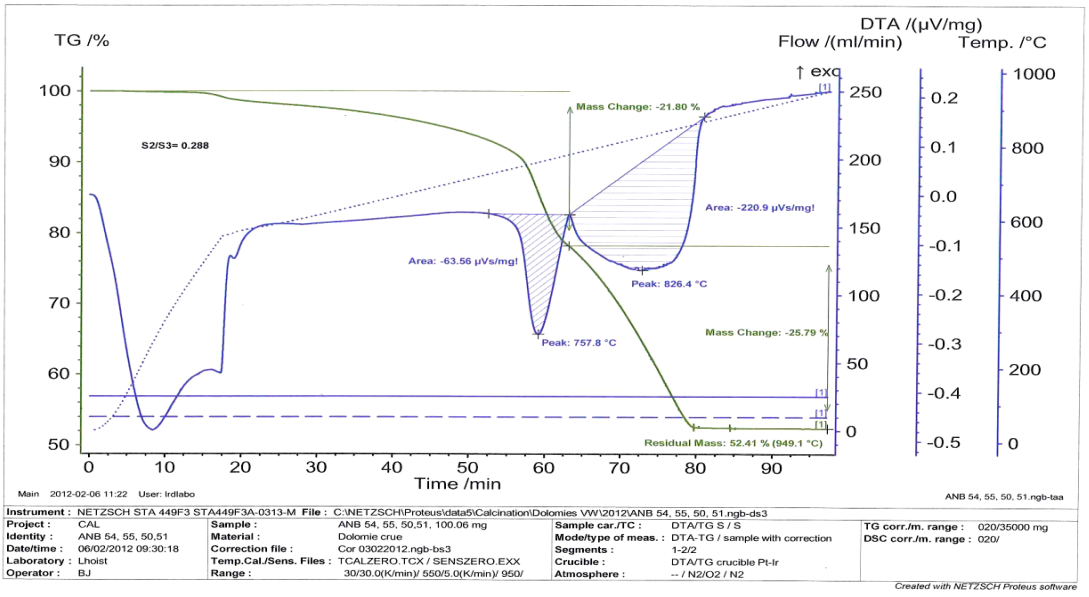


Figure 1.7 : Courbes ATD/ATG de la dolomie de Teiouelt **[Bill 17]**.

Il est clairement visible dans ces graphes que différentes courbes sont présentes et que chacune d'entre elles représente un paramètre distinct.

- La courbe en pointillés représente l'élévation de la température en pourcentage (axe des ordonnées à l'extrême droite).

- La courbe ATG illustre de manière continue, en fonction de l'augmentation de la température, la perte de poids (axe des ordonnées à gauche).
- La courbe ATD montre en continu, en fonction de l'élévation de la température, l'absorption d'énergie dans le cadre d'une réaction endothermique, telle que la décarbonatation.

L'analyse ATD confirme une décarbonatation de cette dolomie en deux étapes, typique des dolomies, d'abord le $MgCO_3$ à 758 et 768 °C, suivi du CaCO à 826 et 829 °C.

d) La décarbonatation

Les dolomies de Teiouelt possèdent des qualités qui les rendent adaptées à diverses applications dans les domaines de la construction et de l'industrie, en particulier en sidérurgie, où elles sont utilisées sous forme brute et transformées en chaux.

En général, la chaux est produite par calcination du calcaire à une température supérieure à 900°C. À cette température, le carbonate de calcium, principal composant du calcaire, se décompose pour former de l'oxyde de calcium et du dioxyde de carbone, selon la réaction suivante :

$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\uparrow$ ……**(1.1)**

Carbonate de calcium — oxyde de calcium — gaz carbonique

Calcaire (100 g) — chaux (56 g) — (44 g)

Dans les dolomies, le carbonate de magnésium est combiné au carbonate de calcium. Il se décompose de manière similaire, mais à une température plus basse, pour produire de l'oxyde de magnésium (magnésie) et du dioxyde de carbone, selon la réaction suivante :

$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2\uparrow$ ……..**(1.2)**

Carbonate de magnésium — Magnésie — gaz carbonique

(84g) — (40g) — (44g)

La calcination des dolomies produit des chaux magnésiennes, composées à la fois de chaux et de magnésie. On désigne également ces produits sous le terme de chaux dolomitiques. La chaux magnésienne possède certaines caractéristiques spécifiques, notamment la décarbonatation, confirmée lors des analyses thermiques. La décarbonatation se déroule selon deux mécanismes distincts.

a) Si la pression partielle de CO_2 (pCO_2) est inférieure à 100 mm Hg sous vide partiel ou complet :

$CaMg(CO_3)_2$ + q → CaO.MgO + $2CO_2\uparrow$ ….. **(1.3)**

Dolomite — Chaleur adsorbé — Chaux dolomitique — Perte au feu

1.9 kg — 723 kcal/kg — 1 kg — 0.9 kg

b) Si la pression partielle de CO_2 (pCO_2) est supérieure à 100 mm Hg :

Décomposition en deux étapes consécutives :

- À T_1 d'environ 550 à 765°C :

  $CaMg(CO_3)_2$ + q_1 → $CaCO_3$.MgO + $CO_2\uparrow$….**(1.4)**

  Dolomite — 243 kcal/kg — dolomite semi-décarbonatée — P.A.F

- À T_2 d'environ 900 à 960 °C :

  $CaCO_3$.MgO + q_2 → CaO.MgO + $CO_2\uparrow$….**(1.5)**

  Dolomite semi-Décarbonatée — 480 kcal/kg — dolomite décarbonaté — P.A.F

1.9. Comparaison entre quelques dolomies

Le tableau 1.4 présente les compositions chimiques, en oxydes, de quelques dolomies selon la bibliographie en comparaison avec une dolomie locale (Teiouelt) **[Bill 17]**. Les exemples présentés proviennent de divers pays comme l'Egypte **[Rash 05]**, la Turquie **[Yild 10]**, le Pakistan **[Shah 19]**, la Russie **[Belo16]**, le Royaume-Uni **[Gu 16]**, et de différentes zones de la chine (chine$_1$ **[Ye 19]**, chine$_2$ **[Xu 20]**, chine$_3$ **[Yu 20]**). La comparaison dans notre cas se fait principalement sur la base du pourcentage d'oxyde de magnésium (MgO) dans chaque échantillon.

La teneur en MgO de la dolomie algérienne est de 21,13%. Elle est légèrement inférieure à celle de la Chine$_2$ (21,78%) et de la Chine$_1$ (24,53%), mais supérieure à la plupart des autres régions, notamment la Russie, le Royaume-Uni, le Pakistan, l'Égypte et la Turquie. Cette teneur relativement élevée en MgO rend la dolomie algérienne particulièrement adaptée pour des applications industrielles nécessitant un bon contenu en magnésium.

Tableau 1.4 : Compositions chimiques, en oxydes, de diverses dolomies.

Dolomie	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	SiO_2	K_2O	P.A.F
Russie	31.1	20.4	0.08	0.03	0.02	0.04	-	46.00
Royaume-Uni	33.7	18.9	0.006	0.001	0.016	0.037	0.011	47.3
Pakistan	34.6	17	0.45	1.1	-	2.5	0.16	44
Chine$_1$	27.13	24.53	0.02	0.04	0.05	0.13	-	48.03
Chine$_2$	31.21	21.78	0.10	0.22	-	0.89	0.05	45.67
Chine$_3$	31.42	20.03	0.19	0.05	-	1.46	0.01	46.69
Egypte	29.11	16.55	4.34	1.54	0.02	8.40	0.08	38.35
Turquie	31.70	20.60	0.04	0.06	-	0.30	-	47.30
Algérie (Teiouelt)	30.87	21.13	-	-	-	0.36	-	46.64

Chapitre 02 : Oxyde de magnésium

Le magnésium, représentant environ 2.3 % en poids de l'écorce terrestre, se classe comme le huitième élément le plus abondant sur notre planète. Toutefois, il n'est pas disponible sous sa forme élémentaire, au contraire, il est présent sous forme de minéraux et de saumures dans les roches et les sols (telles que la dolomie, la magnésite, et les silicates). De plus, il est présent sous forme de sels dans les mers (étant le troisième élément le plus abondant en solution dans l'eau de mer, avec des concentrations de ~1300 ppm) **[Nobr 20]**.

Depuis quelques décennies, l'oxyde de magnésium (MgO), également connu sous le nom de magnésie ou périclase, a gagné en importance dans différents domaines de notre vie suite à la progression de son application dans de nombreux secteurs industriels et scientifiques **[Schw 21]**.

2.1. Oxyde et hydroxyde de magnésium

L'oxyde de magnésium (MgO) et l'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$) sont deux matériaux inorganiques intéressants qui se distinguent par leur structure cristalline, leur propriétés uniques et leurs multiples applications. Ces matériaux sont particulièrement valorisés pour leur stabilité chimique, leur biocompatibilité, et leur cout adorable **[Bala 20]**.

L'oxyde de magnésium a été découvert par A. Scacchi en tant que minéral contaminé par l'oxyde ferreux, et il l'a appelé périclase, qui représente la forme stable à haute température de l'oxyde de magnésium. Cet oxyde peut être obtenu sous forme amorphe ou cristalline par calcination des sels de magnésium, qui comprennent entre autres les carbonates, les nitrates, les sulfates,…etc **[Aram 03]**. C'est un matériau très intéressant qui se cristallise dans une structure de NaCl (cubique à faces centrées). En réalité, cette structure cubique confère au MgO une stabilité remarquable et des propriétés très particulières. En raison de ces caractéristiques, l'oxyde de magnésium est largement utilisé dans diverses applications **[Bala 20]**. L'oxyde de magnésium est essentiellement produit à partir de la décarbonatation thermique de la magnésite, c'est un traitement similaire au processus de production de la chaux à partir du calcaire. Une proportion moins importante de la production du MgO dans le monde est issue de sources d'eau de mer et de saumures, ou d'autres sources **[Nobr 20]**.

L'hydroxyde de magnésium, également connu sous le nom de brucite **[Tai 07]**, se cristallise dans une structure hexagonale en couches (**figure 2.1**), et présente aussi des propriétés uniques qui le rendent utile dans de nombreuses applications **[Xion 14]**.

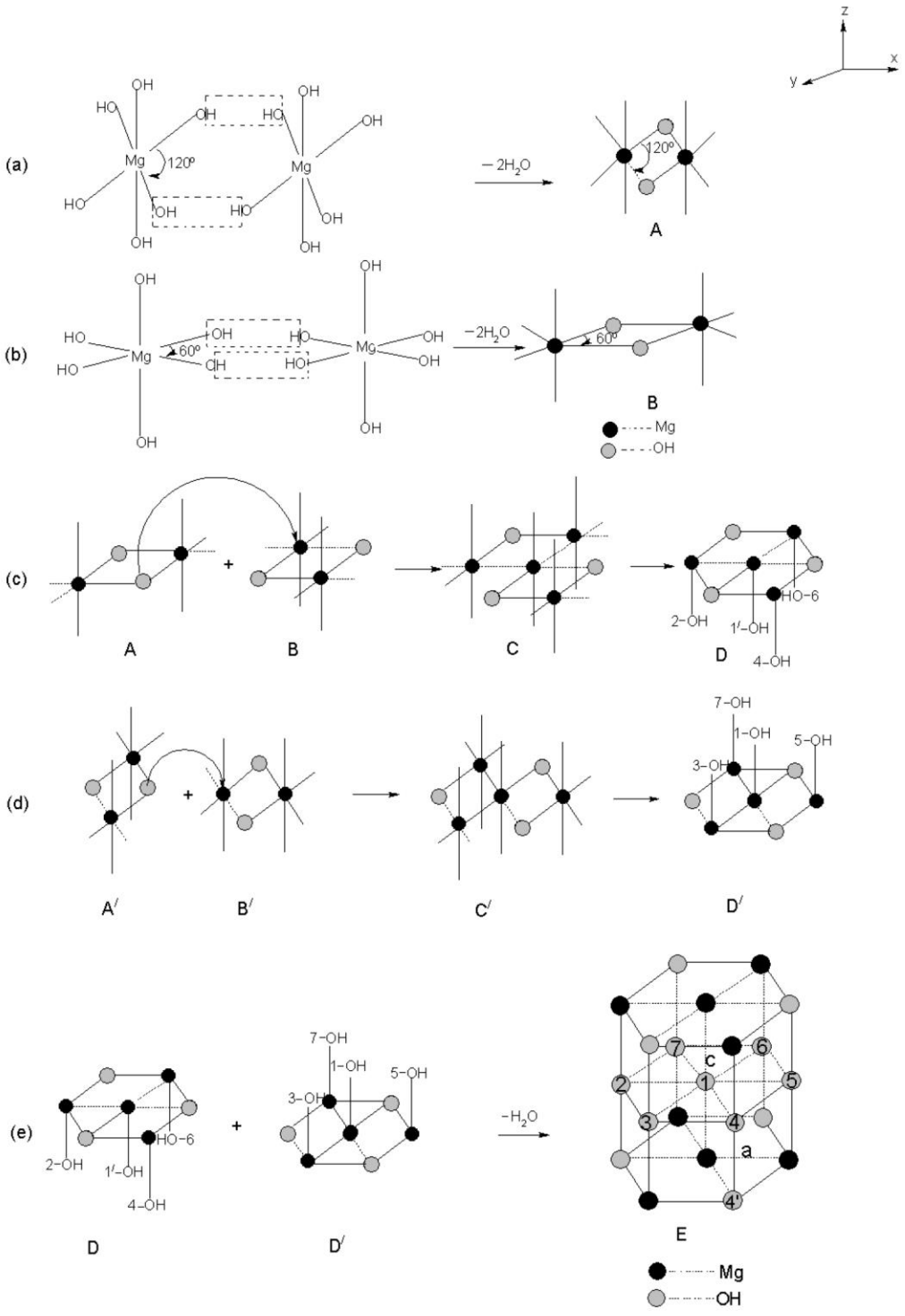


Figure 2.1 : Processus de formation des cellules unitaires de l'hydroxyde de magnésium et d'incorporation des unités de croissance **[Wu 14].**

2.2. Propriétés physiques et chimiques du MgO et du Mg $(OH)_2$

2.2.1. Propriétés du MgO

L'oxyde de magnésium est un solide blanc cristallin reconnu pour ses propriétés physiques et chimiques remarquables. Il possède un point de fusion élevé, avoisinant les 2827 ± 30 °C, ce qui en fait un matériau particulièrement stable à haute température **[Jeev 17]**. Il est insoluble dans l'eau et présente une faible conductivité électrique, ce qui en fait un excellent isolant thermique. Sa dureté élevée (5,5 sur l'échelle de Mohs) **[Elem 25]**, avec sa masse molaire de 40.31 g/mol, et sa densité de 3.58 g/ml, contribuent à sa polyvalence dans diverses applications **[Bass 21].** Sa réaction avec les acides forts conduit à la formation des sels de magnésium, alors qu'à haute température il réagit avec l'eau pour produire l'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$). Il réagit, également, avec le dioxyde de carbone (CO_2) et forme des carbonates de magnésium ($MgCO_3$) **[Jeev 17]**. Les nanoparticules du MgO ont une haute réactivité de surface, et une stabilité chimique et thermique élevées **[Waha 07]**.

2.2.2. Propriétés du Mg $(OH)_2$

L'hydroxyde de magnésium qui n'est que du MgO hydraté ou $Mg(OH)_2$ est un solide, qui se présente sous forme de poudre ou de cristaux blancs tout comme l'oxyde de magnésium (MgO). Sa masse molaire est de 58.30 g/mol et sa densité est de 2.40. Il est légèrement soluble dans l'eau et possède un point de décomposition thermique en oxyde de magnésium et en eau (H_2O) relativement faible, se situant entre 350 et 450 °C, avec une perte de masse de 30.9%. Il réagit avec les acides pour produire des sels de magnésium. De plus, il présente une faible conductivité électrique. Ces différentes caractéristiques en font de l'hydroxyde de magnésium un matériau polyvalent et utile dans diverses industries et applications **[Bass 21].**

2.3. Catégories de l'oxyde de magnésium

D'après la bibliographie **[Bhat 84]**, l'oxyde de magnésium commercial peut être classé en 4 catégories. Cette classification se fait en fonction des conditions de production utilisées pendant sa préparation, et qui sont la température de calcination et le temps de séjour **[Dong 17]**. De plus, les propriétés du MgO produit après le chauffage de l'hydroxyde, du carbonate, et d'autres composés sont aussi fortement affectées par plusieurs paramètres tels que les impuretés, la température, et le taux de calcination. Les quatre classes de l'oxyde de magnésium se résument comme suit :

1. **Le périclase fondu :** il est obtenu après le traitement thermique à des températures supérieures à la température de fusion (2800 °C). Il est caractérisé par une surface spécifique et une réactivité les plus faibles. Celle-ci fait du périclase fondu un excellent candidat en termes de stabilité chimique et résistance à l'humidité **[Wang 12]**.
2. **Le périclase calciné à mort :** il est obtenu après la calcination à des températures supérieures à 1400 °C. Il présente une surface spécifique et une réactivité très faible. Il est très répandu dans l'industrie des réfractaires en tant que matériau résistant au feu et isolant thermique **[Mo 14]**.
3. **Le périclase brûlé durement :** il est produit entre 1000 et 1400 °C, et présente une surface spécifique basse et une réactivité limitée. Ce produit est essentiellement utilisé en tant qu'additif expansif dans le béton pour compenser le retrait **[Dong 17]**.
4. **Le périclase légèrement brûlé (réactif ou calciné caustiquement) :** l'oxyde de magnésium produit dans ce cas est calciné à des températures beaucoup plus faibles, variant entre 700 °C et 1000 °C, et présente une surface spécifique et une réactivité élevée. Ces deux dernières caractéristiques font de lui un bon candidat dans plusieurs applications comme catalyseur d'engrais, absorbant chimique, et pour la filtration **[Dong 17]**.

2.4. Utilisations de l'oxyde de magnésium

Grace à sa structure régulière du même type que celle du NaCl, il a des liaisons fortement ioniques. La nature électrostatique des forces de liaison et la symétrie sphérique de la distribution des charges font que les ions individuels du réseau cristallin sont entourés d'un nombre aussi élevé que possible d'ions de charge opposée. Sous cette forme, le MgO est considéré comme un oxyde inerte. Les atomes de la surface, des bords et des coins ont une coordination plus faible. Toutefois, dans le cas du nano-MgO, les atomes situés à des endroits analogues offrent une forte densité de sites catalytiques actifs. Ce phénomène signifie que l'oxyde de magnésium sous forme de nanoparticules est utile en tant que catalyseur hétérogène **[Pila 17]**. L'oxyde de magnésium suscite également un grand intérêt en raison de ses propriétés précieuses. Sa grande résistance au feu et à la corrosion, associée à une faible susceptibilité à l'hydratation, confère au MgO des caractéristiques uniques qui lui permettent d'être utilisé dans un large éventail d'applications, comme réfractaire, en médecine …etc **[Pila 17]**. Nous présenterons dans ce qui suit, quelques applications de l'oxyde de magnésium dans un certain nombre de domaines :

2.4.1. Réfractaires et ciments

L'oxyde de magnésium a été toujours un matériau de choix dans l'industrie des réfractaires et des ciments **[Nobr 20, Solt 13]**. Comme nous venons de le mentionner auparavant, le MgO possède un point de fusion très élevé par rapport à tous les oxydes réfractaires courants (~ 2800 °C) et représente le matériau de confinement de la chaleur le plus adéquat pour les traitements à haute température dans le secteur de l'industrie sidérurgique. Les briques de magnésie trouvent leur application dans les fours, les poches de coulée et les cuves de raffinage secondaire, de même que dans les fours de cimenterie et de verrerie **[Chow 02]**. Le MgO constitue également l'un des matériaux céramiques les plus utiles dans la confection des creusets ou les briques résistants au feu, on cite à titre d'exemple les fonds, les parois, les revêtements des fours électriques et à ciel ouvert **[Tai 17]**. Il est, également, utilisé comme additif expansif principal dans le béton pour compenser le retrait. De plus, le MgO réactif possède une grande surface spécifique et une réactivité chimique élevée. Il est obtenu par calcination à basse température (~700-900°C) du carbonate de magnésium ($MgCO_3$) ou de l'hydroxyde de magnésium, $Mg(OH)_2$. Il est plus poreux et plus réactif avec l'eau. Il est utilisé dans les ciments réfractaires, les adsorbants, les traitements des eaux et les industries chimiques. Le MgO non réactif possédant une structure plus dense, présente une faible réactivité chimique. Il est obtenu par calcination à haute température (>1000-1500°C), ce qui entraîne une densification et une cristallisation plus importante. Il a une faible surface spécifique : donc moins poreux, et moins réactif. Il est employé dans les matériaux réfractaires, les céramiques, et les revêtements ignifuges et peut être utilisé comme liant de ciment seul ou bien avec du ciment portland et d'autres matériaux cimentaires supplémentaires **[Dong 17]**.

2.4.2. Utilisation en médecine

L'oxyde de magnésium possède une meilleure biocompatibilité et une non toxicité exceptionnelle **[Pach 22]**. Il a fait l'objet d'une attention particulière en raison de son activité antibactérienne, ce qui en fait un matériau intéressant pour le revêtement d'implants, par exemple **[Pere 21]**. Une faible taille des particules combinée avec une surface spécifique élevée constituent un avantage pour leur utilisation en tant qu'agent antibactérien dans le secteur biomédical **[Jin 11, Maji 20]**. De plus, les nanoparticules en MgO peuvent avoir une excellente activité antimicrobienne contre diverses bactéries pathogènes et champignons unicellulaires et présentent une grande sélectivité pour détruire les lignées cellulaires cancéreuses à de faibles concentrations par rapport aux lignées cellulaires normales **[Foud 22]**.

2.4.3. Autres utilisations

La magnésie est, également, utilisée dans une large gamme de produits : peintures (comme charge), papier, plastiques, caoutchouc, huile, produits pharmaceutiques, engrais, aliments pour animaux, additifs dans les produits supraconducteurs, agents de traitement des déchets pour neutraliser les acides ou nettoyer l'eau et catalyseurs (neutralisant dans la protection de l'environnement) **[Pei 10]**.

L'oxyde de magnésium peut être utilisé aussi comme absorbant **[Rahd 19]**. Li et al. ont préparé des particules de MgO poreux avec une surface spécifique très élevée (278.5 m^2/g), et une capacité d'adsorption du CO_2 (30.8 mg_{CO2}/g sorbant) **[Hu 19]**.

L'oxyde de magnésium transparent, préparé dans des conditions un peu spéciales, est un excellent candidat pour les applications optiques de technologies de pointes **[Chai 04, Itat 06, Chen 08]**.

Il peut également trouver des applications comme couche mince nano-structurées qui ont des propriétés attractives telles que : la haute transparence optique, haute émission des électrons secondaires, une excellente résistance chimique et une bonne stabilité chimique **[Isma 19]**.

2.5. Production de la magnésie MgO

2.5.1. Généralités

Pour produire l'oxyde de magnésium plusieurs méthodes ont été utilisées. On peut citer : la synthèse à l'état solide à haute température, l'oxydation en phase vapeur, la préparation par laser **[Pach 22, Pere 21]**, la technique de pyrolyse par pulvérisation **[Nema 14, Schw 21, Demi 15]**, la méthode hydrothermale **[Kuma 09]**, la méthode Sol-Gel **[Waha 07, Demi 15, Kuma 08, Jeev 17]**, la décomposition thermique de magnésite ($MgCO_3$) et d'hydroxyde de magnésium, et la synthèse sous Micro-ondes **[Odzi 17]**.

2.5.2. Décomposition thermique de la magnésite

Selon les statistiques de RAM *Global Magnesium Oxide Industry Report 2015* **[Dong 18]**, pour l'année 2015, près de 8,5 millions de tonnes de MgO sont produites annuellement à partir de la magnésite, dont la Chine est le fournisseur dominant avec une participation de 70% au marché total. Le tableau 2.1 présente certaines statistiques minières de magnésite excluant les états unis, pour les deux années 2019 et 2020, avec les réserves dans certains pays.

Tableau 2.1 : Production et réserves minières de magnésite dans le monde (données en milliers de tonnes), [a] Estimation, [b] Données non divulguées afin d'éviter la divulgation de données exclusives à l'entreprise, [c] Exclut la production américaine **[Font 23]**.

Pays	Production minière		Réserves
	2019	2020[a]	
États-Unis	-[b]	-[b]	35.000
Australie	320	310	320.000
Autriche	780	760	49000
Brésil	1500	1500	200000
Chine	19000	18000	1000000
Grèce	530	500	280000
Inde	150	150	82000
Russie	1500	1500	2300000
Slovaquie	475	460	370000
Espagne	570	600	35000
Turquie	1500	1100	205000
Autres pays	700	680	2700000
Total mondial (arrondi)	27100[c]	26000[c]	7600000

La méthode la plus commune pour la préparation du MgO est la calcination de la magnésite naturelle $MgCO_3$. La transformation principale qui se déroule au cours du processus de chauffage (T > 700 °C) est la libération du dioxyde de carbone contenu dans la magnésite ce qui mène à la formation de l'oxyde de magnésium (Eq. 2.01) **[Nobr 20]**. La décomposition totale de 1,0 kg de magnésite pure permet d'obtenir 0,48 kg d'oxyde de magnésium et 0,52 kg de dioxyde de carbone **[Shan 06]**:

$$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2 \ldots\ldots\ldots \textbf{(2.1)}$$

2.5.3. Décomposition thermique de l'hydroxyde de magnésium

Une autre méthode consiste à produire la magnésie par calcination de l'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$) préalablement produite par synthèse chimique ou autre méthode de synthèse. Cette méthode implique le chauffage du $Mg(OH)_2$ qui se transforme en MgO selon la réaction 2.02 :

$$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O \ldots\ldots\ldots \textbf{(2.2)}$$

Durant le processus de calcination, il se produit plusieurs phénomènes. En premier lieu la déshydratation de l'eau adsorbée puis la décomposition du $Mg(OH)_2$ et qui peut être suivie d'un frittage du MgO obtenu. La température de décomposition du $Mg(OH)_2$ peut varier en fonction de sa pureté et de ses conditions d'élaboration.

2.5.4. Ablation laser

En 2021, Pereira H. et al. **[Pere 21]** ont étudié la préparation de l'oxyde de magnésium par ablation laser dans un bain liquide à partir d'une masse du magnésium (Mg). Cette technique est basée sur la diffusion d'un faisceau laser à travers le milieu liquide jusqu'à la masse de la cible (Mg). L'énergie absorbée provoque une élévation de la température de la cible, contrairement au milieu liquide. Les différences de température conduisent au détachement de petites particules du matériau et la formation d'un nuage de plasma qui est essentiellement composé de la particule ablatée. Le refroidissement du nuage de plasma produit de petites bulles de cavitation qui s'effondrent sous l'effet d'une pression différente libérant les particules dans le milieu ambiant. Dans cette phase, la formation de germes, la croissance et les interactions avec les milieux liquides sont des facteurs qui peuvent influencer les caractéristiques des nanoparticules obtenues. De plus, le montage PLAL (protocole ablation laser dans un liquide) peut présenter plusieurs configurations qui peuvent être facilement contrôlées à distance, ce qui constitue une propriété attrayante dans le cadre des applications industrielles **[Criv 19]**.

Dans cette étude, Pereira H. et al. **[Pere 21]** ont investigué l'effet du milieu liquide et de l'énergie de laser sur la taille, la morphologie, et les caractéristiques des particules produites. Un faisceau laser Nd:YAG (néodyme-dopé à l'yttrium aluminium grenat) avec une longueur d'onde de 1064 nm à différentes énergies laser a été utilisé pour irradier une cible de Mg dans trois milieux (eau distillée + SDS (Sodium Dodecyl Sulfate), éthanol et propanol). Les résultats ont montré que des particules de taille nanométriques ont été obtenues par l'utilisation de l'éthanol et du propanol, avec 16,7 et 15,3 nm respectivement, par rapport à la solution eau distillée + SDS. Aussi, l'énergie du laser a une influence plus importante sur la taille des particules lors de l'utilisation de la solution eau distillée + SDS. Il a été, également, démontré que la variation des différents paramètres de l'ablation laser permet d'obtenir une variété de particules adaptées à une diversité d'applications. En outre, la forme et la taille des particules produites peuvent être modifiées avec le changement de la longueur d'onde, la fluence du laser, ainsi que le milieu liquide. La fluence du laser a un rôle clé sur la taille et la distribution de la

taille des nanoparticules produites, les basses fluences génèrent des nanoparticules plus fines, tandis que les hautes fluences favorisent l'apparition de nanoparticules plus grosses **[Amen 09]**.

2.5.5. Méthode Sol-Gel

Cette méthode est très répandue pour préparer des particules avec un taille nanometrique ayant un rapport surface-volume important et une haute pureté avec une température de préparation relativement faible. Ce procédé assure une composition de qualité et une possibilité d'ajuster la morphologie et la taille avec précision ce qui se répercute sur les caractéristiques du produit obtenu **[Jeev 17]**.

Dans un travail pertinent, Kordas G. **[Kord 00]** a réussi à préparer des fibres de MgO par deux voies différentes. La première voie utilise des carboxylates de magnésium alors que la deuxième des alcoxydes de magnésium comme précurseurs.

Dans la première voie, l'interaction entre l'acétate du magnésium ($Mg(CH_3COO)_2$) et l'acide polyacrylique ($(C_3H_4O_2)n$) (avec un rapport de 1:22) a conduit à la formation de polyacrylate de magnésium, qui se convertit ensuite en gel par coagulation. Après, une solution concentrée d'ammoniaque a été versée goutte à goutte à la solution transparente sous une agitation très forte de manière à éviter la coagulation. Au cours de cette addition, une mousse homogène d'une couleur opalescente est apparue et qui devient blanche par la suite et se coagule à partir d'un pH de 5,5. Au bout de 24 heures, le coagulant devenu plus dense, plus transparent, a été séparé de la solution surnageante. Par la suite, la viscosité du coagulat a augmenté au point de permettre l'étirage des fibres (plus de 10 cm) qui seront ensuite soumises à toute une série de procédures de recuit afin de les caractériser.

Dans la deuxième voie, le méthoxyde de magnésium ($Mg(OCH_3)_2$) a été obtenu par réaction de tournures de magnésium avec le méthanol. Le glycol (éthylène glycol) a été additionné au méthoxyde de magnésium à différentes proportions (1 : 2, 1 : 4, 1 : 8, 1 : 16, 1 : 32 mole/mole). Dans cette voie, les gels ont été obtenus sous deux conditions particulières :

1- Après l'ajout de glycol aux solutions de méthoxyde de magnésium, le récipient a été scellé et agité intensivement de manière continue. En peu de temps, un gel s'est formé, sans que l'alcool méthylique ne s'évapore.
2- Après l'ajout du glycol à la solution de méthoxyde de magnésium, le mélange a été laissé à évaporer afin d'obtenir un gel.

Enfin, les gels obtenus ont été soumis à un recuit à différentes températures et pendant différentes périodes. Les résultats obtenus, ont montré, que dans le premier cas, les excellentes

propriétés rhéologiques du gel ont facilité l'étirage de fibres précurseurs dans une large gamme de longueurs et d'épaisseurs, mais ces fibres sont poreuses et fragiles après le frittage, à part les fibres minces (10 mm) dont la structure s'apparente à celle d'un bambou. Alors que dans le deuxième cas, les propriétés du gel n'ont permis de générer que des fibres précurseurs de plus de 50 mm de diamètre, mais après le traitement de frittage, des fibres non poreuses compactes ont été obtenues. Ce résultat a été attribué à la différence de la quantité des gaz dégagés lors de la pyrolyse des fibres précurseurs **[Kord 00]**.

En 2007, Wahab R. et al. **[Waha 07]** ont pu réussir à synthétiser des nanoparticules de MgO en forme de cube par la méthode sol-gel en utilisant des nitrates de magnésium ($MgNO_3.6H_2O$), et d'hydroxyde de sodium (NaOH) à la température ambiante. Après la dissolution du nitrate de magnésium dans l'eau déminéralisée, une quantité bien déterminée d'hydroxyde de sodium a été ajoutée à la solution mère graduellement et sous agitation continue. Après quelques minutes, des cristaux blancs d'hydroxyde de magnésium sont formés. Ils ont été filtrés et lavés trois à quatre fois avec du méthanol, centrifugés, séchés à la température ambiante, et finalement calcinés à 300 °C et 500 °C pendant 2 heures. Les résultats que Wahab R. et al. ont montré très clairement que la forme des nanoparticules de MgO synthétisées est cubique et que la pureté est extrêmement élevée et que la taille des particules est nanométrique (50-60 nm). Cette méthode s'est avérée une voie simple et très efficace pour la production industrielle à très grande échelle de fines nanoparticules d'oxyde de magnésium, sans produits chimiques coûteux **[Waha 07]**.

Dans la série des études précédentes portant sur l'utilisation de la méthode sol-gel, Pei L. et al. **[Pei 10]** ont étudié la synthèse des poudres de MgO via un simple processus en milieu aqueux à l'aide du chlorure de magnésium ($MgCl_2$) et du citrate ($C_6H_8O_7.H_2O$). La procédure est basée sur la préparation d'une solution par la dissolution de chlorure de magnésium et d'acide citrique dans l'eau désionisée. Le mélange a été bien agité en continu durant 2 heures et gardé à une température T=60 °C pour devenir un sol jaunâtre. Ce dernier a été chauffé à 100 °C et agité en continu jusqu'à l'obtention d'un gel transparent. Ensuite, le gel formé a été thermiquement traité à 150 °C durant 2 heures afin de former un précurseur de citrate polymérique. Enfin, le produit synthétisé a été broyé pour obtenir une poudre fine qui a été calcinée à différentes températures durant 2 heures. La caractérisation du produit obtenu a montré que la phase cubique pure de MgO se développe au cours du traitement thermique du produit synthétisé à 800 °C pendant 2 heures avec une taille de particule de l'ordre de 100 nm.

En suivant la même méthode sol-gel, Jeevanandam J. et al. **[Jeev 17]** ont examiné l'effet des paramètres expérimentaux de synthèse sur la taille, la forme, et d'autre propriétés des nanoparticules de MgO synthétisées. Les résultats ont montré que l'agent gélifiant affecte fortement la cristallinité du produit sol-gel et la température de transition pour former l'oxyde de magnésium. La morphologie des nanoparticules obtenues (sphérique, hexagonale, bâtonnets) change avec la température de calcination. De plus, la taille varie en fonction de la morphologie ou elle a été trouvée comprise entre 25 et 80 nm dans le cas des nanoparticules sphériques, entre 60 à 70 nm pour les nanoparticules hexagonales et entre 12 à 13 nm pour les nanoparticules en forme de bâtonnets.

Dans une autre étude, l'oxyde de magnésium (MgO) a été synthétisé par la méthode sol-gel associée aux ultrasons. Ponnaiah T. et al. **[Ponn 13]** ont réussi avec succès à produire des particules de MgO de structure hiérarchisée, où la taille varie en fonction de l'agent gélifiant utilisé (taille nanométrique lors de l'utilisation du NaOH, et taille micrométrique lors de l'utilisation du NH_4OH).

2.5.6. Synthèse chimique du MgO

1) MgO à partir des sels

En 2022, Jayakaran P. et al. **[Pach 22]** ont pu synthétiser du MgO de taille de particules nanométrique par une méthode de coprécipitation en une seule étape. Ils ont utilisé les nitrates de magnésium comme précurseur, l'extrait de *Kappappu hycus alvarezii* (algue rouge marine) comme stabilisateur, et le NaOH comme agent réducteur. La procédure de synthèse a respecté les étapes suivantes :

- Une quantité précise de $MgNO_3$ a été ajoutée à une solution aqueuse de K. alvarezii, et fortement agitée pendant 45 minutes.
- Une solution du NaOH a été ajoutée au mélange progressivement jusqu'à la précipitation de cristaux.
- La solution a été gardée à 25 ± 3°C pour séparer les particules précipitées.
- Les nanoparticules précipitées ont été nettoyées trois fois par de l'eau distillée, puis séchées et calcinées à 200 °C durant 4 heures dans un four à moufle.

Les résultats obtenus à la fin de leurs travaux de synthèse ont montré que la pureté et la cristallinité du MgO obtenu sont satisfaisantes et que les particules produites possèdent la forme de flocons de diamètre variant de 52 à 68 nm.

2) MgO à partir des eaux de mer et de saumures

L'oxyde de magnésium peut être extrait par la précipitation basique de la brucite ($Mg(OH)_2$) à partir des eaux de mer ou des saumures contenant des quantités considérables de magnésium. Dans une étude réalisée par Ferrini V. et al. **[Ferr 09]**, l'eau de mer prélevée a présenté une concentration de 1.3 g/L en Mg. Elle a été préalablement traitée par l'acide sulfurique (H_2SO_4) afin de baisser le pH à 4 et d'éliminer les carbonates selon l'équation 2.3 :

$$Ca(HCO_3)_{2\,(aq)} + H_2SO_{4\,(aq)} \rightarrow CaSO_{4\,(s)} + 2CO_{2(g)}\uparrow + 2H_2O \ldots\ldots\ldots \textbf{(2.3)}$$

Après cela, un produit alcalin : chaux ($Ca(OH)_2$), ou hydroxyde de sodium (NaOH)) a été introduit pour augmenter la valeur du pH au-dessus du seuil de précipitation de la brucite (pH 10,5). Le NaOH permet de produire du MgO à faible teneur en calcium (Eq. 2.4), alors que la chaux obtenue à partir du calcaire dolomitique est nécessaire pour diminuer la quantité d'additif requise (Eq. 2.5) **[Nobr 20]**:

$$CaO + H_2O + MgCl_2 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 \downarrow + CaCl_2 + 2NaCl\ldots\ldots\ldots \textbf{(2.4)}$$

$$CaO + MgO + 2H_2O + MgCl_2 \rightarrow 2Mg(OH)_2 \downarrow + CaCl_2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(2.5)}$$

2.5.7. Production de l'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$)

1) Production à partir des sels

L'hydroxyde de magnésium peut être produit selon plusieurs procédés, notamment par précipitation d'un sel de magnésium avec une solution alcaline, par électrolyse de solutions aqueuses de sels de magnésium, et enfin par hydratation de l'oxyde de magnésium MgO.

En 2003, Henrist C. et al. **[Henr 03]** ont réussi à obtenir du $Mg(OH)_2$ par la méthode de précipitation, à température régulée, à partir d'une solution de sel de magnésium (Nitrate, sulfate, ou chlorure) à laquelle une solution alcaline (NaOH ou NH_4OH) a été ajoutée. Les conditions de réactions et la préparation des différents échantillons sont présentées dans le **tableau 2.2** alors que les réactions de précipitation qui se déroulent dans ce cas sont décrites ci-dessous :

$$MgCl_2 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 + 2NaCl\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(2.6)}$$

$$MgCl_2 + 2NH_4OH \rightarrow Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl\ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(2.7)}$$

$$Mg(NO_3)_2 + 2NH_4OH \rightarrow Mg(OH)_2 + 2NH_4NO_3\ldots. \textbf{(2.8)}$$

$$MgSO_4 + 2NH_4OH \rightarrow Mg(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4 \ldots\ldots \textbf{(2.9)}$$

Tableau 2.2 : Conditions de réaction et composition des différents échantillons.

Echantillon	Source de Mg	Base	Température (°C)
1	$MgCl_2$	NaOH	60
2	$MgCl_2$	NH_4OH	60
3	$MgCl_2$	NH_4OH	25
4	$Mg(NO_3)_2$	NH_4OH	25
5	$MgSO_4$	NH_4OH	25
6	$MgCl_2$	NH_4OH	10
7	$MgCl_2$	NH_4OH	47

Les résultats obtenus par Henrist C. et al. **[Henr 03]** prouvent que les différents paramètres de synthèse affectent directement la taille, l'agglomération, et la morphologie les particules du $Mg(OH)_2$ obtenue. En effet, l'utilisation de l'hydroxyde de sodium à 60 °C permet d'obtenir de façon surprenante des agglomérats globulaires en forme de chouffleur, alors que la synthèse réalisée avec de l'ammoniaque aqueuse conduit à la formation de petites particules en forme de plaquettes. Concernant la température, il a été constaté qu'elle affecte de façon claire le comportement d'agglomération et la taille des particules. Pour les basses températures, la taille des particules est grossière. En revanche, la diversité de la source de magnésium permet de modifier la nature chimique des contre-ions en solution, permettant, ainsi, de produire la morphologie requise.

Dans une autre étude, des nanoparticules d'hydroxyde de magnésium ont été premièrement synthétisées par injection continue de deux solutions aqueuses de $MgCl_2$ et de NaOH, respectivement, dans la chambre d'un réacteur **(figure 2.2)**. Une réaction liquide-liquide s'est déroulée pour produire du $Mg(OH)_2$ qui peut être, par la suite calciné, pour former l'oxyde de magnésium. Les réactions chimiques impliquées dans la production de l'hydroxyde et d'oxyde de magnésium se déroulent comme suit **[Tai 07]**:

$$MgCl_{2(aq)} + 2NaOH_{(aq)} \rightarrow Mg(OH)_{2(s)}\downarrow + 2NaCl_{(aq)} \ldots\ldots \textbf{(2.10)}$$

$$Mg(OH)_{2(s)} \rightarrow MgO_{(s)} + H_2O_{(g)}\uparrow\ldots\ (>350\ °C)\ldots\ldots\ldots\ldots\textbf{(2.11)}$$

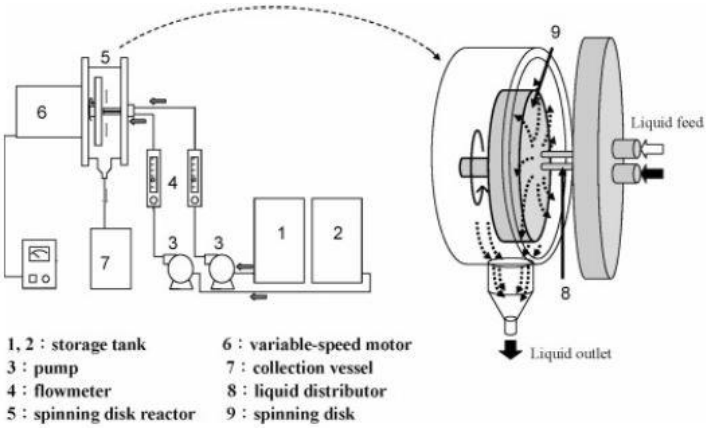


Figure 2.2 : Dispositif expérimental utilisé pour préparer des nanoparticules de $Mg(OH_2)$ **[Tai 07]**.

Les résultats qu'a donnés ce dispositif, ont indiqué que les petites particules d'hydroxyde de magnésium générées possèdent une forme ronde et discoïdale avec un diamètre de 50 à 80 nm et une épaisseur de l'ordre 10 nm menant à une surface spécifique BET de l'ordre de 77 m^2/g. Les différentes variables de fonctionnement du dispositif utilisé influent sur les différentes propriétés du produit synthétisé notamment : la concentration des réactifs, le rapport de concentration entre le sel de magnésium et le NaOH, la vitesse de rotation du disque, et les débits des solutions réactives. Ces deux dernières variables étant les facteurs les plus significatifs. Par exemple, la taille moyenne des particules de $Mg(OH)_2$ a augmenté de 47,5 à 143,6 nm lorsque le débit de la solution réactive est passé de 0,28 à 0,75 L/min **[Tai 07]**.

En outre, dans une autre étude, Song X. et al. **[Song 11]** ont pu synthétiser des particules d'hydroxyde de magnésium avec une grande pureté, et une distribution granulométrique homogène et uniforme par la méthode de la précipitation directe utilisant en tant que matières réactives : $MgCl_2$ et NaOH et en tant qu'additif permettant d'améliorer le phénomène de cristallisation du produit le chlorure de sodium (NaCl). L'effet du mode et du taux d'alimentation, l'ajout de chlorure de sodium, la température de réaction, la vitesse d'agitation, et la concentration des réactifs ont été tous étudiés. Après détermination des différentes propriétés de l'hydroxyde de magnésium synthétisé, ces chercheurs ont trouvé qu'un $Mg(OH)_2$ de haute qualité peut être produit en utilisant les paramètres suivants : vitesse d'alimentation < 2,0 ml/min, température de 70 °C à 80 °C, concentration du chlorure de sodium > 2,3 mol/L, et vitesse d'agitation entre 450 et 500 tr/min. Cette technique est intéressante surtout pour la préparation industrielle de l'hydroxyde de magnésium, en comparaison avec les autres procédés.

2) Production à partir des eaux de mer

L'une des principales sources d'oxyde de magnésium est l'eau de mer riche en magnésium. Ces eaux contiennent une quantité considérable de magnésium sous forme de sels dissous avec des concentrations d'environ 1.3×10^{-3} kg/litre **[Cars 94]**.

En quelques régions, l'eau de mer pourrait être plus disponible et moins chère que la magnésite, la dolomie, ou d'autres minerais riches en magnésium. Par conséquent, il existe une grande motivation pour récupérer le Mg^{2+} de l'eau de mer **[Avie 17]**. La magnésie provenant de cette eau trouve des applications dans les industries des produits pharmaceutiques, des produits réfractaires, de la pâte à papier et du papier, ainsi que dans le secteur de l'épuration des eaux usées. L'hydroxyde de magnésium est extrait de l'eau de mer par une technique industrielle très répandue qui utilise l'hydroxyde de calcium présent dans la dolomie ou la chaux éteinte. Le mécanisme de la précipitation du $Mg(OH)_2$ peut être divisé en deux étapes **[Cars 94]**:

1- La dissolution de l'hydroxyde de calcium :

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^- \text{……} \quad \textbf{(2.12)}$$

2- La formation de l'hydroxyde de magnésium :

$$2OH^- + Mg^{2+} \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow \text{…..} \quad \textbf{(2.13)}$$

Dans une autre étude, une autre source liquide de magnésium a été utilisée pour produire la magnésie hautement réactive, c'est la solution de saumure rejetée. Elle est particulièrement intéressante, et représente un sous-produit à forte concentration en sel issu du traitement de l'eau salée dans les usines de dessalement d'eau de mer. Généralement, la manière la plus habituelle d'éliminer cette saumure est de la décharger dans la mer sans traitement **(figure 2.3)**, ce qui a un mauvais effet sur l'écosystème car il change la flore et la faune en augmentant la salinité et détruit directement ou indirectement tous les organismes vivants au sein de ce même écosystème **[Font 23]**.

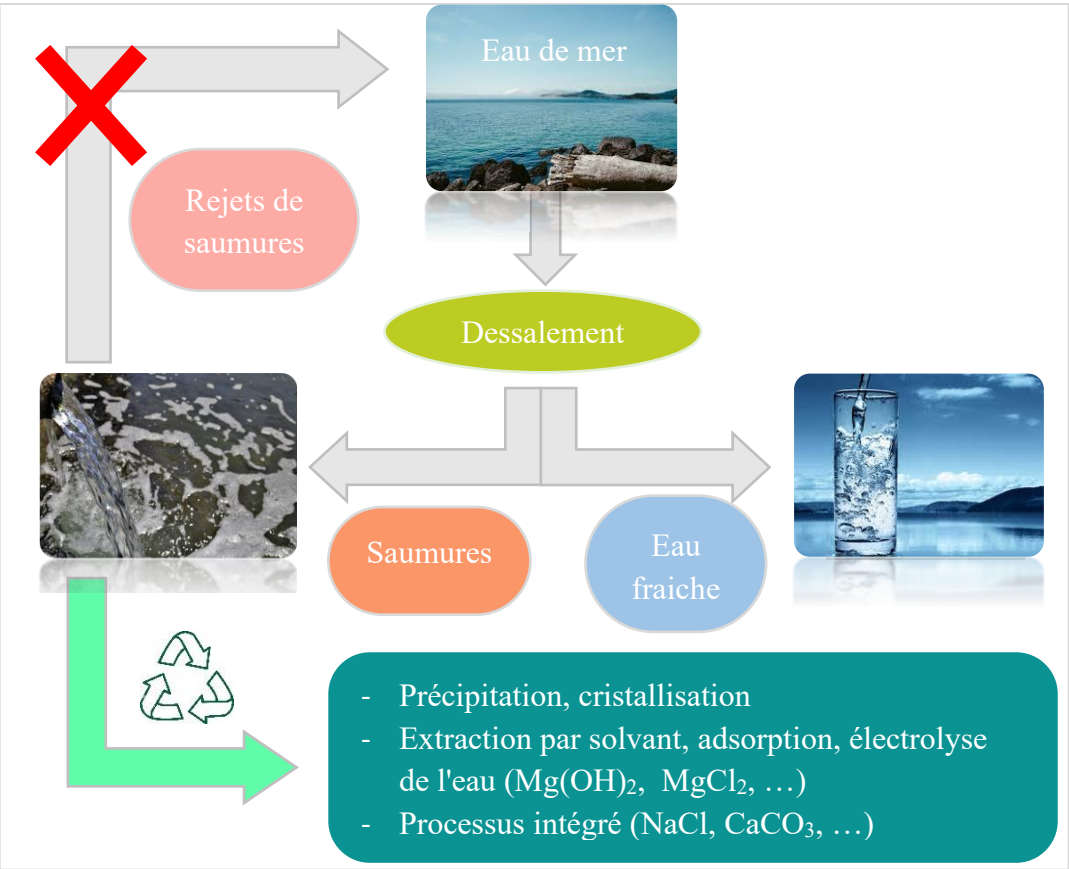


Figure 2.3 : Schéma de gestion des saumures **[Font 23]**.

Dans l'objectif d'éviter ces effets néfastes, une solution alternative a été proposée et qui est basée sur le retraitement du sel dans la saumure pour extraire des matériaux de valeur tels que le Mg^{2+}, qui peut constituer une excellente source pour la valorisation de l'oxyde de magnésium contenu dans ces déchets **[Dong 17]**. Dong H. et al. ont utilisé l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) comme source alcaline pour réagir avec la saumure et produire un précipité de $Mg(OH)_2$. Après le mélange de ces deux solutions, la réaction a été conduite à la température ambiante (25 °C) pendant 6 heures. Les particules solides résultantes ont été ensuite séparées de la phase liquide par une centrifugeuse, lavées 3 fois par l'eau ultrapure, et séchées à 105 °C jusqu'à ce qu'il n'y aura aucune perte de masse supplémentaire $\Delta m=0$. Le précipité est broyé et tamisé (<125 µm), et enfin calciné à 500 °C pendant 2 heures. Les réactions qui ont eu lieu au cours de ce processus sont rassemblées dans les équations 2.14 à 2.17 **[Dong 17]** :

$$NH_4OH_{(aq)} \leftrightarrow NH_4^+ + OH^- \quad \textbf{(2.14)}$$

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 \quad \textbf{(2.15)}$$

$$NH_4OH_{(aq)} + HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + NH_4^+ + H_2O \quad \textbf{(2.16)}$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \text{ ……..…… } \textbf{(2.17)}$$

A la fin de cette étude, Dong H. et al. **[Dong 17]** ont réussi à récupérer le Mg^{2+} présent dans la saumure rejetée sous forme de particules d'hydroxyde de magnésium et qui se transforme par calcination en MgO réactif. Les résultats obtenus ont prouvé que la quantité d'hydroxyde d'ammonium ajouté affecte directement le rendement de précipitation ainsi que la pureté des précipités (93.5 %). La calcination du précipité à 500 °C a mené à la production d'un MgO fortement réactif avec une surface spécifique égale à 78.8 m^2/g.

2.5.8. Applications de l'hydroxyde de magnésium

L'utilisation de l'hydroxyde de magnésium est devenue de plus en plus répandue, notamment pour la production des membranes et des biomatériaux. De plus, il est également considéré comme le plus important précurseur de l'oxyde de magnésium qui peut être employé dans le domaine de la catalyse et de l'assainissement des déchets toxiques, comme additif dans les peintures, la fabrication de l'acier, et les produits réfractaires **[Song 11]**.

Parmi de nombreuses applications, l'hydroxyde de magnésium est généralement considéré comme un précurseur pour la fabrication de céramiques réfractaires à base d'oxyde de magnésium **[Henr 03]**. Il peut aussi être utilisé dans les préparations de composites retardateurs de combustion à cause de sa capacité à subir une déshydratation endothermique dans des conditions d'incendie. De plus, cette substance permet à la fois de neutraliser les flux de déchets acides et de traiter les gaz de combustion, ce qui constitue une solution rentable aux problèmes environnementaux **[Tai 07]**.

Chapitre 03 : Synthèse de l'oxyde de magnésium à partir de la dolomie

Le fait que la magnésite ne soit pas suffisamment disponible au niveau mondial implique la nécessité de trouver d'autres sources pour la préparation du MgO. Actuellement, une part considérable de l'approvisionnement mondial en MgO est assurée via la calcination de l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ généré à partir de diverses sources riches en magnésium dont la dolomie est la plus abondante **[Dong 17]**.

3.1. Hydratation de la dolomie

Plusieurs travaux assez approfondis sur la synthèse de l'oxyde de magnésium à partir de la dolomie ont été réalisés antérieurement. **En 1996**, A.M. Amer **[Amer 96]** a synthétisé l'oxyde de magnésium de haute pureté, à partir de la dolomie provenant de différentes localités dans l'Égypte selon les étapes suivantes **(figure 3.1)** :

- Calcination de la dolomie à différentes températures :

$$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow MgO + CaCO_3 + CO_2 \text{……..…..} \textbf{(3.1)}$$

- Broyage à d≤ 150 µm.
- Hydratation, agitation, injection du dioxyde de carbone + filtration ($CaCO_3$):

$$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 \text{……..…} \textbf{(3.2)}$$

$$Mg(OH)_2 + 2CO_2 \rightarrow Mg(HCO_3)_2 \text{……...…..…} \textbf{(3.3)}$$

- Décomposition du filtrat + calcination :

$$Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgCO_3 + H_2O + CO_2 \text{……} \textbf{(3.4)}$$

$$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2 \text{…….……..} \textbf{(3.5)}$$

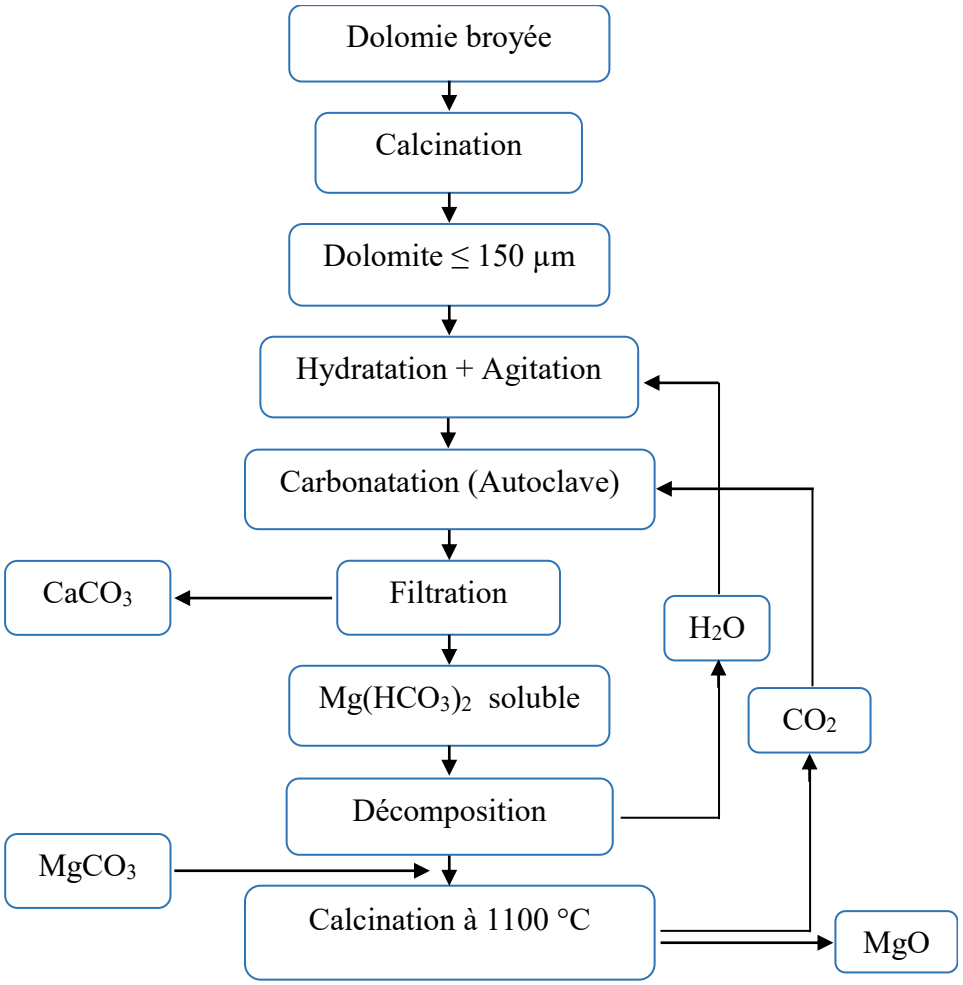


Figure 3.1 : Schéma du protocole de synthèse du MgO à partir de la dolomie, proposé par A.M. Amer en 1996 **[Amer 96]**.

La dissolution sélective du magnésium à partir de la dolomie par lixiviation sous pression avec du dioxyde de carbone lui a révélé les conclusions suivantes :

- Plus de 90% du magnésium peut être extrait du minerai de dolomie.
- Les conditions optimales de lixiviation sont :

Température et temps de calcination : 750 ° C, 2h Température de lixiviation : 40 ° C

Pression du dioxyde de carbone : 600 kPa Taille des particules : 100% ≤ 150 µm

Temps de lixiviation : 120 min

A partir de l'étude des propriétés physico-chimiques de l'oxyde de magnésium produit, il a été conclu que le MgO obtenu à 1100 ° C possède une haute pureté (> 98% de MgO), une densité apparente de l'ordre de 3350 kg/m^3, une porosité totale de 13,4% et une surface spécifique égale à 17,1 m^2/g.

En 2000, E. Alvarado et al. **[Alva 00]**, ont synthétisé des poudres d'oxyde de magnésium par précipitation chimique à partir de quatre différents types de précurseurs, trois parmi eux des sels hydratés de qualité commerciale : $MgSO_4.7H_2O$, $MgNO_3.6H_2O$, et $Mg(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ et à partir de dolomie ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$). La pureté pour les trois sels est de 99,8 %**.** Les étapes suivantes constituent le protocole suivi pour l'extraction du MgO à partir de la dolomie **(figure 3.2)** :

- La dolomie naturelle a été initialement broyée à 200 mesh (75µm).
- La procédure de décarbonatation a été réalisée avec un chauffage de 500 à 800 ° C avec un pallier de 0,5 h après chaque incrément de 100°C. Ensuite, l'échantillon a été maintenu pour 2 h avant de porter la température à 900°C (0.5 h) pour obtenir l'oxyde mixte de calcium et de magnésium (CaO.MgO).
- L'hydratation (0.9 M) a été faite avec une agitation, et puis il a été mélangé avec une solution de $MgCl_2$ (0,5 M) à 50 ° C, pH=11.
- Une fois que le $Mg(OH)_2$ a immergé comme précipité, il a été lavé, séché à 100°C pendant 2 h, et calciné entre 500°C et 1000°C pendant 40 min.

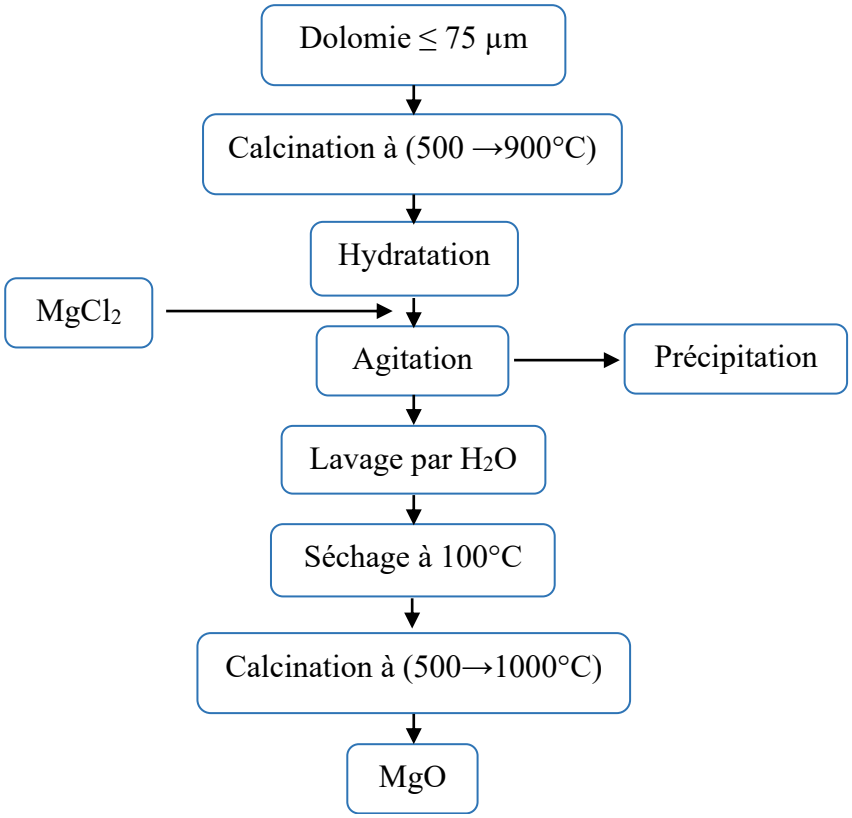


Figure 3.2 : Protocole proposé par E. Alvarado en 2000 **[Alva 00]**, pour la synthèse du MgO à partir de la dolomie.

Ces chercheurs et à travers les résultats obtenus ont montré que :

- Les cristaux de périclase (MgO) étaient initialement détectés à 500 °C après 40 min, puis ils sont devenus nets à 960 °C.
- L'oxyde de magnésium formé possède une très petite taille de cristallite. Avec l'augmentation de la température de calcination à T ≥ 850 ° C, la taille des cristallites augmente. La valeur la plus élevée est atteinte pour la dolomie, soit 110 nm à 1000 °C.

3.2. Dissolution chimique dans l'acide chlorhydrique

M. Yildirim, H. Akarsu **[Yild 10]** ont étudié la synthèse de l'oxyde de magnésium à partir de la dolomie ($CaMg(CO_3)_2$) par lixiviation à l'acide chlorhydrique, précipitation au CO_2, et hydrolyse thermique. La préparation de l'oxyde de magnésium s'est déroulée comme suit **(figure 3.3)** :

- Une quantité prédéterminée du minerai avec une taille requise (d< 1,7 mm) a été ajoutée à une solution de l'acide HCl dont la concentration initiale était de 22% en masse.
- Le rapport solide/liquide initial (21,70%) a été gardé le même dans toutes les expériences, et le processus de lixiviation a été réalisé à la température ambiante (25°C).
- Après une période prédéterminée, 2 ml de l'échantillon de la solution de lixiviation ont été prélevés dans un bêcher afin de déterminer les concentrations de Ca^{2+} et de Mg^{2+}.
- Une filtration a été effectuée après chaque expérience de dissolution pour éliminer le résidu non dissous et calculer la perte de masse.
- Injection du gaz CO_2 dans la solution avec une pression (200 KPa) à 70°C pendant 5 min.
- Le produit précipité ($CaCO_3$) a été filtré, séché et analysé.
- Traitement thermique de la solution de $MgCl_2$ à 110°C.
- Les échantillons ont été chauffés à 440, 520, 560 et 600°C pendant différentes périodes.
- Le HCl gazeux dégagé a été récupéré dans un bécher de 250 ml contenant 95 ml d'eau distillée.
- Finalement, le MgO synthétisé a été caractérisé.

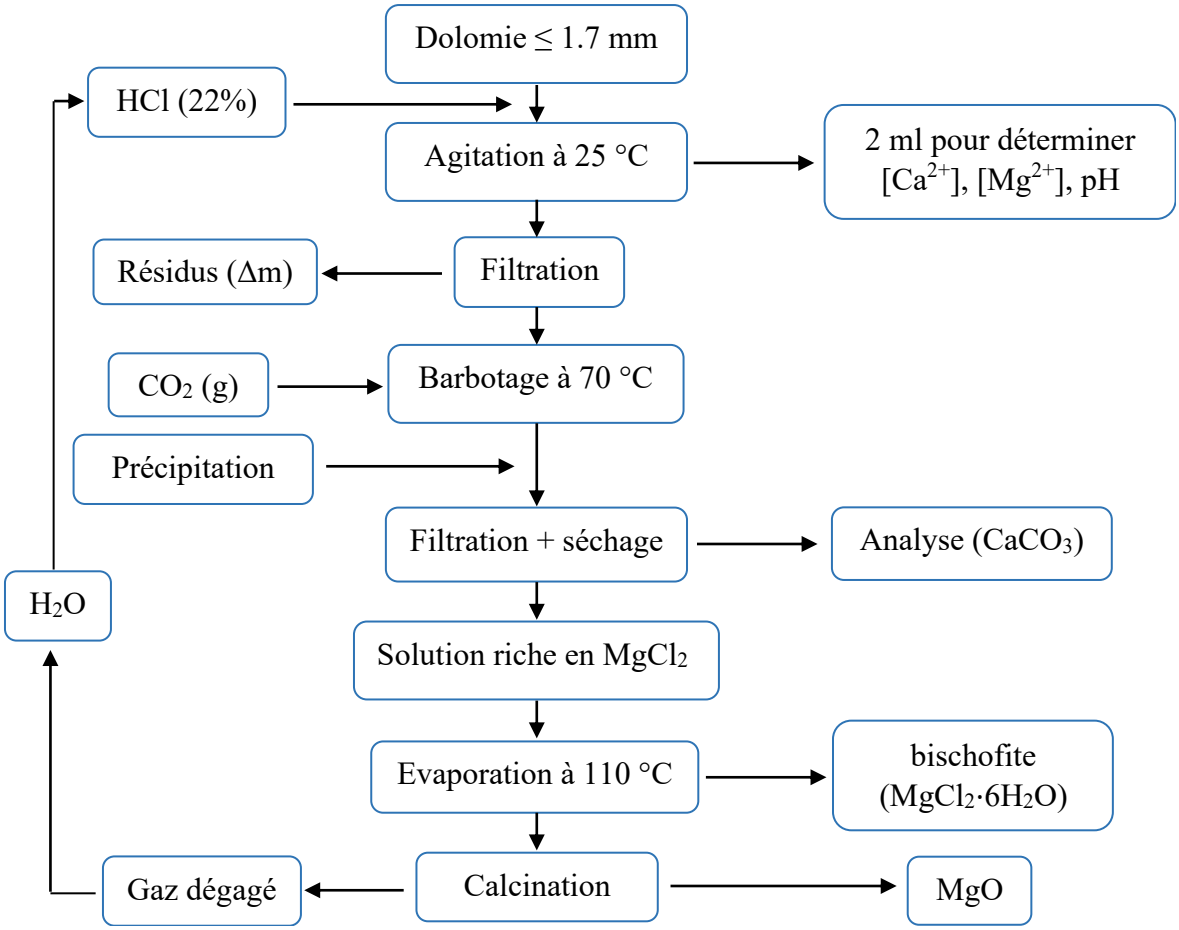


Figure 3.3 : Protocole proposé par M. Yildirim en 2010 **[Yild 10]**, pour la synthèse du MgO à partir de la dolomie.

Dans la première étape (dissolution) :

- L'effet du temps de lixiviation sur la dissolution de la dolomie a été étudié. Il a été trouvé que la récupération peut atteindre 92,43% au cours des 5 premières minutes. Après 30 minutes, le rendement devient proche de 98,20%.
- Dans des conditions acides (pH <5), la stœchiométrie de la réaction en solution de la dolomie dans l'acide chlorhydrique est la suivante :

$$CaMg(CO_3)_2 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + MgCO_3 + H_2O + CO_2\uparrow \ldots\ldots \textbf{(3.6)}$$

$$MgCO_3 + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(3.7)}$$

Dans la deuxième étape (la précipitation) :

- Les ions calcium dissous dans la solution de lixiviation ont été récupérés par carbonatation avec du CO_2 gazeux sous forme de particules solides de $CaCO_3$, selon la réaction suivante :

$$CaCl_2 + H_2O + CO_2 \rightarrow CaCO_3 \downarrow + 2HCl_{(aq)} \text{……} \textbf{(3.8)}$$

- Les réactions ioniques pertinentes qui se produisent sont les suivantes :

$$CO_{2(g)} \rightarrow CO_{2(aq)} \text{……} \textbf{(3.9)}$$

$$H_2O + CO_2 \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \text{……} \textbf{(3.10)}$$

$$HCO_3^- + Ca^{2+} \leftrightarrow CaCO_3 + H^+ \text{……} \textbf{(3.11)}$$

- La réaction (3.9) est très rapide, mais pas instantanée, et peut se dérouler à la fois à l'interface et dans la masse.
- L'équilibre chimique favorise la présence de CO_3^{2-} à pH 11, les deux CO_3^{2-} et HCO_3^- se forment à pH 8 à 11, alors qu'au pH inférieur à 8, seul le CO_2 dissous est présent.
- Le carbonate de calcium ($CaCO_3$) (équation 3.11) se forme à pH=7,51, tandis que la réaction présentée dans l'équation 3.12 ne se produit qu'à un pH supérieur à 10,45.

$$Mg^{2+} + CO_3 \rightarrow MgCO_3 \text{……} \textbf{(3.12)}$$

- Les taux de précipitation de $CaCO_3$ étaient faibles jusqu'à 50°C. Cependant, les taux calculés ont eu tendance à augmenter rapidement avec l'augmentation de la température (jusqu'à 80°C).
- Un produit de $CaCO_3$ contenant 96,70% de $CaCO_3$ a été obtenu avec une récupération de précipitation de 94,20%.
- Le bischofite ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) est décomposé en MgO et en chlorure d'hydrogène comme indiqué dans l'équation 3.13:

$$MgCl_2 \cdot 6H_2O \rightarrow MgO_{(S)} + 2HCl_{(g)} + 5H_2O_{(g)} \text{.....} \textbf{(3.13)}$$

- La décomposition était de 98,10% à 600°C en 20 minutes.
- Un oxyde de magnésium de haute pureté a été obtenu avec une teneur de 98,86% de MgO à partir du filtrat de l'attaque de la dolomie par l'acide chlorhydrique, avec un rendement de décomposition thermique égal à 98,10%.

En 2013, Li G. et al. **[Li 13]** ont synthétisé des nano-billes d'oxyde de magnésium par précipitation. Le précurseur d'hydroxyde de magnésium a été préparé à partir de la dolomie en tant que matière première et qui a été, préalablement, immergé dans de l'acide chlorhydrique et mis en réaction avec l'hydroxyde d'ammonium**.**

Les réactions chimiques mises en jeu sont les suivantes :

$$CaMg(CO_3)_2 + 4HCl \rightarrow CaCl_{2(aq)} + MgCl_{2(aq)} + 2H_2O + 2CO_2\uparrow \text{…….} \textbf{(3.14)}$$

$$Mg^{2+} + NH_3.H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2NH_4^+ \text{……..…...……..} \textbf{(3.15)}$$

$$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O \text{…….……} \textbf{(3.16)}$$

Les matières utilisées durant les différentes étapes de synthèse sont :

- Le minerai de la dolomie a été utilisé comme matériau de départ. Elle est constituée de 22,92 % de SiO_2, de 23,2 % de MgO et de 19,29 % de CaO.
- L'acide chlorhydrique utilisé est d'une pureté de 35% à 37%.
- L'hydroxyde d'ammonium utilisé ($NH_3.H_2O$) possède une pureté de 25% à 28%.

Les étapes expérimentales suivies et schématisées sur la **(figure 3.4)** sont :

- Premièrement, la dolomie a été broyée à billes pendant 1 heure et passée à travers un tamis de 200 mesh (75µm).
- La poudre de dolomie tamisée a été lixiviée avec l'acide chlorhydrique (20%) sous agitation mécanique à l'ambiante (25 °C) pendant 30 min afin de dissoudre la dolomie utilisée.
- Après lixiviation, les résidus insolubles dans l'acide chlorhydrique ont été séparés par filtration.
- La liqueur filtrée ($MgCl_2$+$CaCl_2$) a été utilisée pour préparer l'hydroxyde de magnésium par l'ajout de l'hydroxyde d'ammonium (18 %) dans la solution à la température ambiante (25 °C) jusqu'à un pH égal à 12.
- Le mélange a été agité pendant 10 minutes et puis vieilli pendant 1 heure.
- Le précipité a été lavé trois fois avec de l'eau distillée et puis séché à 95 °C sous vide pendant une nuitée.
- Enfin, l'hydroxyde de magnésium a été calciné dans air à différentes températures (300, 350, 400, 500, 600, 700, 800 °C) pendant différents temps de maintien (0.5, 1, 2, 4 heures).

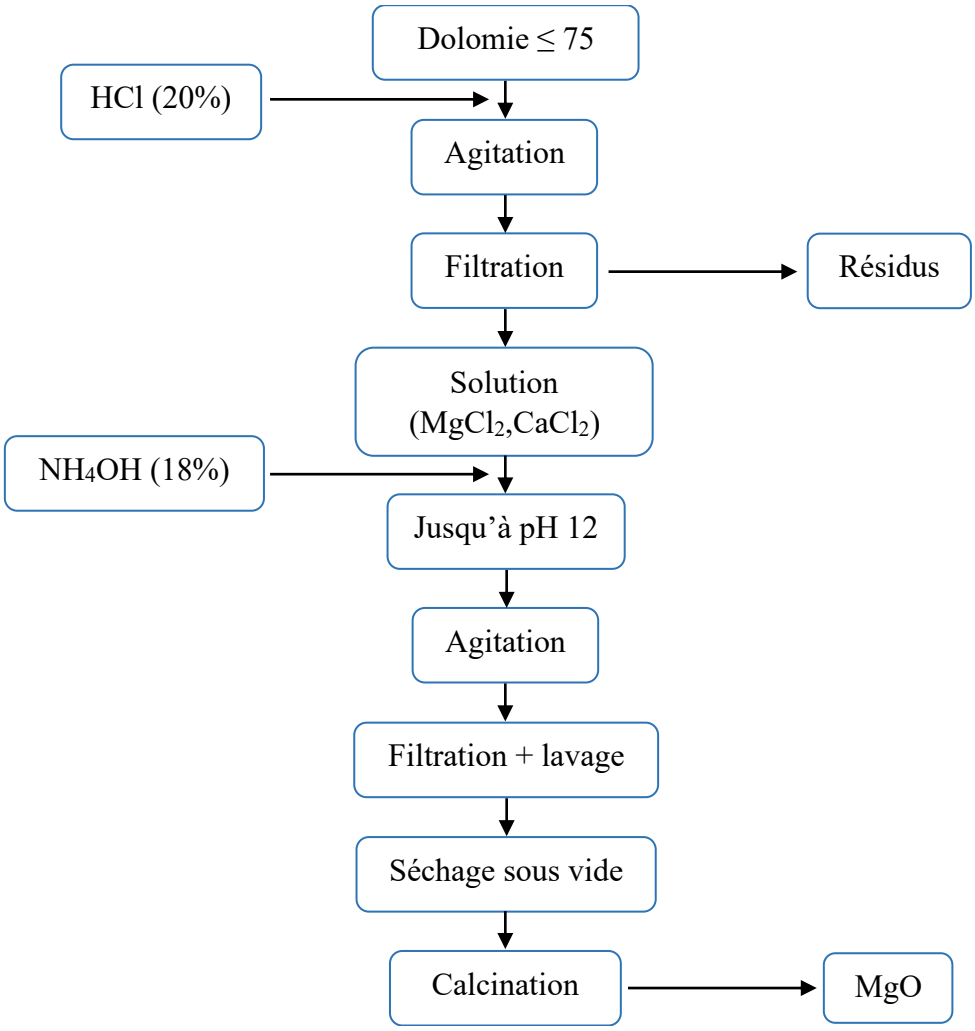


Figure 3.4 : Protocole proposé par Li G. et al. en 2013 **[Li 13]**, pour la préparation de nano-billes de MgO à partir de la dolomie.

Un oxyde de magnésium sous forme de nano-billes de haute pureté (~99,14% MgO) a été obtenu avec une température T= 800°C et une durée de maintiens de 4h.

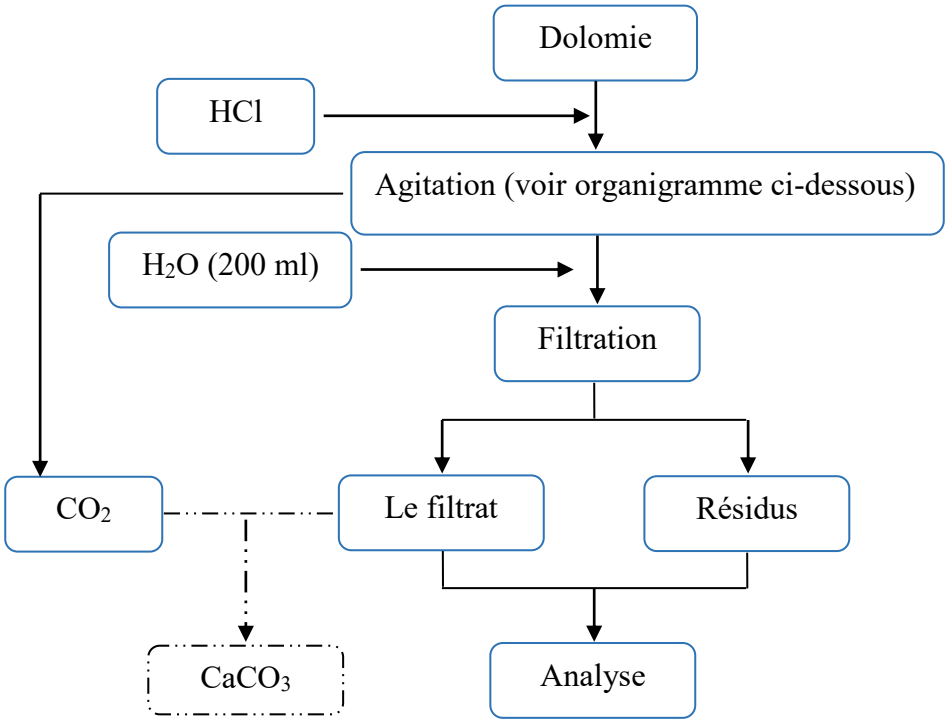
Dans un travail récent effectué en 2016, Altiner M. et al. **[Alti 16]** ont étudié la dissolution d'une dolomie extraite de Mersin/Aydincik en Turquie dans l'acide chlorhydrique, ainsi que l'effet de diverses conditions expérimentales. La taille des particules, le rapport acide/dolomie (A/D), le rapport solide/liquide (S/L), la vitesse d'agitation, le temps de réaction et la température ont été tous investigués pour déterminer les conditions expérimentales optimales de dissolution.

La réaction chimique de la dissolution de la dolomie dans l'acide chlorhydrique est présentée dans l'équation suivante :

$$CaMg(CO_3)_2 + 4HCl + H_2O \rightarrow CaCl_{2(aq)} + MgCl_{2(aq)} + 3H_2O_{(L)} + 2CO_{2(g)}\uparrow \ldots\ldots \textbf{(3.17)}$$

Les différentes étapes de la procédure expérimentale suivie sont résumées dans ce qui suit **(figure 3.5)** :

- Dans les différents essais expérimentaux, diverses conditions étaient maintenues constantes à chaque fois, tandis qu'une seule condition a été variée afin d'examiner son effet.
- Au cours des essais, la quantité de CO_2 dégagée par la dolomie a été mesurée à l'aide de dispositifs expérimentaux afin de déterminer les ordres de réaction et les constantes de vitesse de l'échantillon à différentes températures.
- A la fin d'une période de réaction prédéterminé, 200 ml d'eau pure ont été versés dans la solution de lixiviation afin de réduire la concentration de la solution en HCl.
- Ensuite, la solution contenant des impuretés insolubles a été filtrée.
- La teneur en Ca^{2+} et Mg^{2+} dans la solution obtenue après la filtration a été déterminée par la suite.



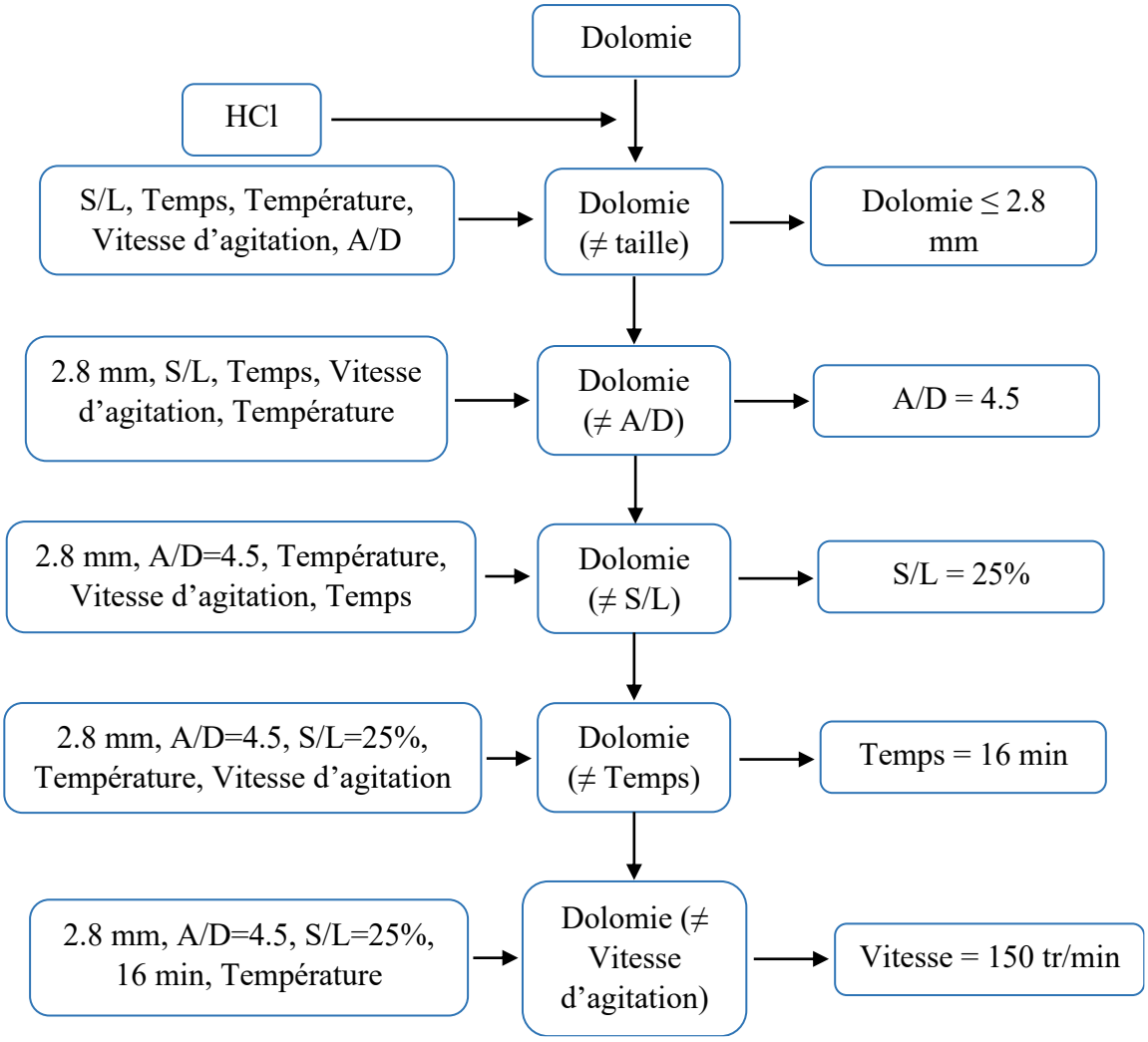


Figure 3.5 : Protocole proposé par Altiner M. et al. **[Alti 16]**, pour la synthèse du MgO à partir de la dolomie.

D'après cette étude, il a été constaté que :

- Il est inutile de broyer les échantillons à moins de 2,80 mm de taille des particules, car les taux de récupération ont été trouvé presque les même pour des poudres plus fines.
- Le rapport acide/dolomie joue un rôle important dans l'extraction. Plus le rapport acide/dolomie augmente dans l'essai de lixiviation, plus les taux d'extraction augmentent.
- Une élévation des températures de réaction conduit à une augmentation de la constante de vitesse de réaction de l'échantillon dissous dans une période très courte.
- La pureté du CO_2 libéré dans l'expérience de lixiviation a été déterminée à 99,10%. Il peut être utilisé pour la production de carbonate de calcium précipité de la solution obtenue à partir de l'expérience de lixiviation.

3.3. Dissolution dans l'acide sulfurique

Dans un travail de recherche mené par Rashad M.M. et al. **[Rash 05]**, une dolomie de l'Egypte a été lixiviée par l'acide sulfurique (H_2SO_4) pour produire du sulfate de magnésium heptahydraté et du sulfate de calcium dihydraté (gypse). La procédure expérimentale comprend les étapes suivantes **(figure 3.6)** :

- La quantité du minerai de dolomie a été ajoutée progressivement à la solution de l'acide sulfurique.
- La lixiviation a été réalisée dans un ballon à fond rond de 500 ml de volume, placé dans une cuve thermostatique. La réaction mis en jeu est présentée ci-dessous :

$$Ca\,Mg(CO_3)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow CaSO_{4(s)} + MgSO_{4(aq)} + 2CO_2 + 2H_2O \text{.....} \mathbf{(3.18)}$$

- La suspension a été agitée mécaniquement à une vitesse égale à 500 tr/min.
- Une fois le temps de réaction écoulé, les impuretés comme d'hydroxyde ferrique, l'hydroxyde de manganèse et l'hydroxyde d'aluminium et les phosphates ont été éliminés, puis filtrés et lavés trois fois. Les solutions de sulfate de magnésium produites ont été concentrées par évaporation pour la cristallisation des constituants.
- Le produit obtenu a été lavé sous vide et puis caractérisé.

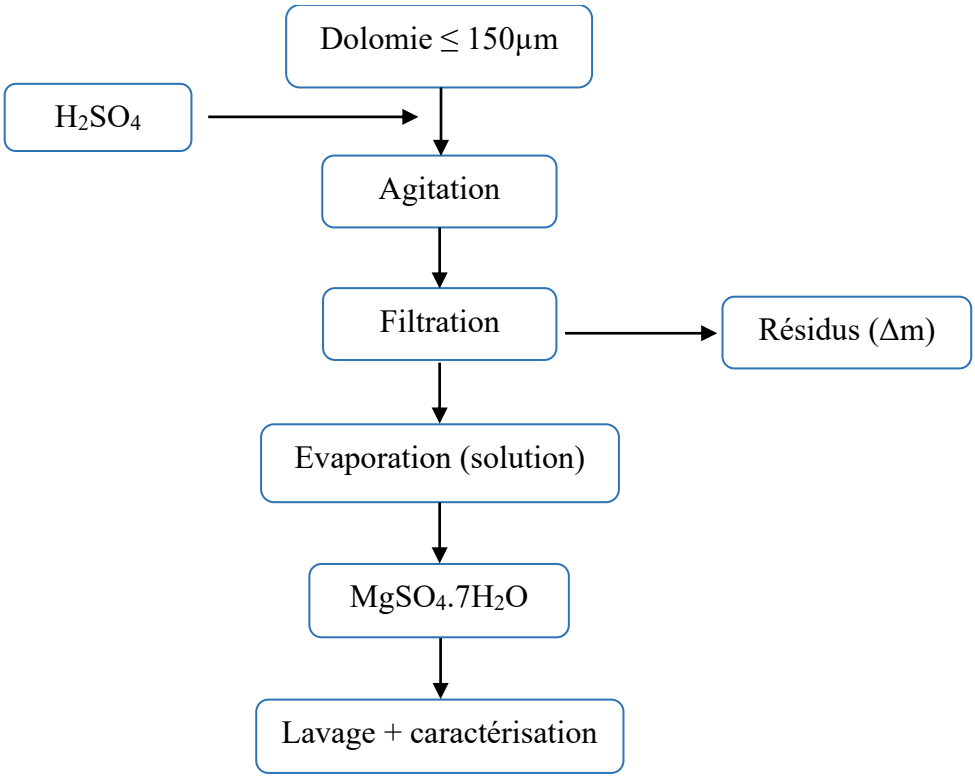


Figure 3.6 : Protocole expérimental utilisé, pour la synthèse du MgO à partir de la dolomie **[Rash 05]**.

Les résultats obtenus ont montré que le sel obtenu est constitué principalement de sulfate de magnésium ($MgSO_4.7H_2O$) avec une pureté de 99.2% et un taux de récupération de 97.3%, sous les conditions suivantes :

- Taille de particules 100% < 150µm.
- Température T=60 °C, temps de réaction 50 minutes.
- Rapport solide/liquide 1:4 g/ml.

En 2022, et dans une autre étude, Joseph et al. **[Jose 22]** ont focalisé l'intérêt sur l'étude et l'optimisation de la cinétique de dissolution de la dolomie dans l'acide sulfurique. L'objectif essentiel de cette étude est d'optimiser les conditions principales pour la dissolution de la dolomie (température, temps, concentration d'acide sulfurique) et proposer une nouvelle approche simple pour l'étude de la cinétique de cette dissolution.

Pendant le travail expérimental, une quantité bien déterminée de la dolomie a été ajoutée à la solution d'acide préalablement préparée et chauffée. Après la dissolution, le contenu a été filtré et l'efficacité de dissolution a été calculée.

Les résultats montrent que lorsque la concentration d'acide augmente de 0,5 à 3 M, le rendement de dissolution augmente de 90,9 à 96%. En outre, lorsque la température croît de 30

à 80 °C, le taux de dissolution passe de 87,9 à 97,5 %, ce qui montre que la température a une influence bénéfique sur la dissolution de la dolomie dans l'acide sulfurique.

De plus, lorsque le temps de réaction varie de 10 à 60 minutes, l'efficacité de la dissolution évolue de 89,7 vers 97,3%, ce qui signifie que l'augmentation du temps de réaction favorise également des périodes de contact plus longues entre les ions de l'acide sulfurique et les molécules de la dolomie, donnant, ainsi, une dissolution plus accentuée.

3.4. Dissolution chimique dans l'acide nitrique

El-Sayed A.Abdel-AAL **[Mine 95]** a étudié la préparation de l'hydroxyde de magnésium à partir de la dolomie égyptienne en utilisant l'acide nitrique comme agent de lixiviation. La lixiviation basée sur la décomposition de dolomie par l'acide nitrique s'exerce selon la réaction suivante :

$$CaMg(CO_3)_2 + 4HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + Mg(NO_3)_2 + 2CO_2 + 2H_2O \ldots\ldots \textbf{(3.19)}$$

Les étapes expérimentales qui ont été suivies par El-Sayed A.Abdel-AAL, sont résumées comme suit **(figure 3.7)** :

- Une quantité de la dolomie utilisée a été ajoutée lentement à l'acide nitrique (58%).
- La solution a été agitée sous une vitesse d'agitation égale à 500 tr/min.
- Après lixiviation, la suspension a été neutralisée à pH=8,5 avec l'ammoniac (25%) puis centrifugée pour éliminer l'hydroxyde de fer, la silice et les insolubles.
- La solution a été analysée pour déterminer les teneurs en MgO et CaO.
- Après cela, le pH de la solution a été ramené à pH=11,5 par ajout de l'ammoniac pour précipiter l'hydroxyde de magnésium qui a été filtré et lavé trois fois à 50°C par l'eau.
- Le filtrat a été évaporé et le solide produit a été séché et analysé.
- Les échantillons produits de l'hydroxyde de magnésium ont été calcinés à 400 °C pendant 2 heures.

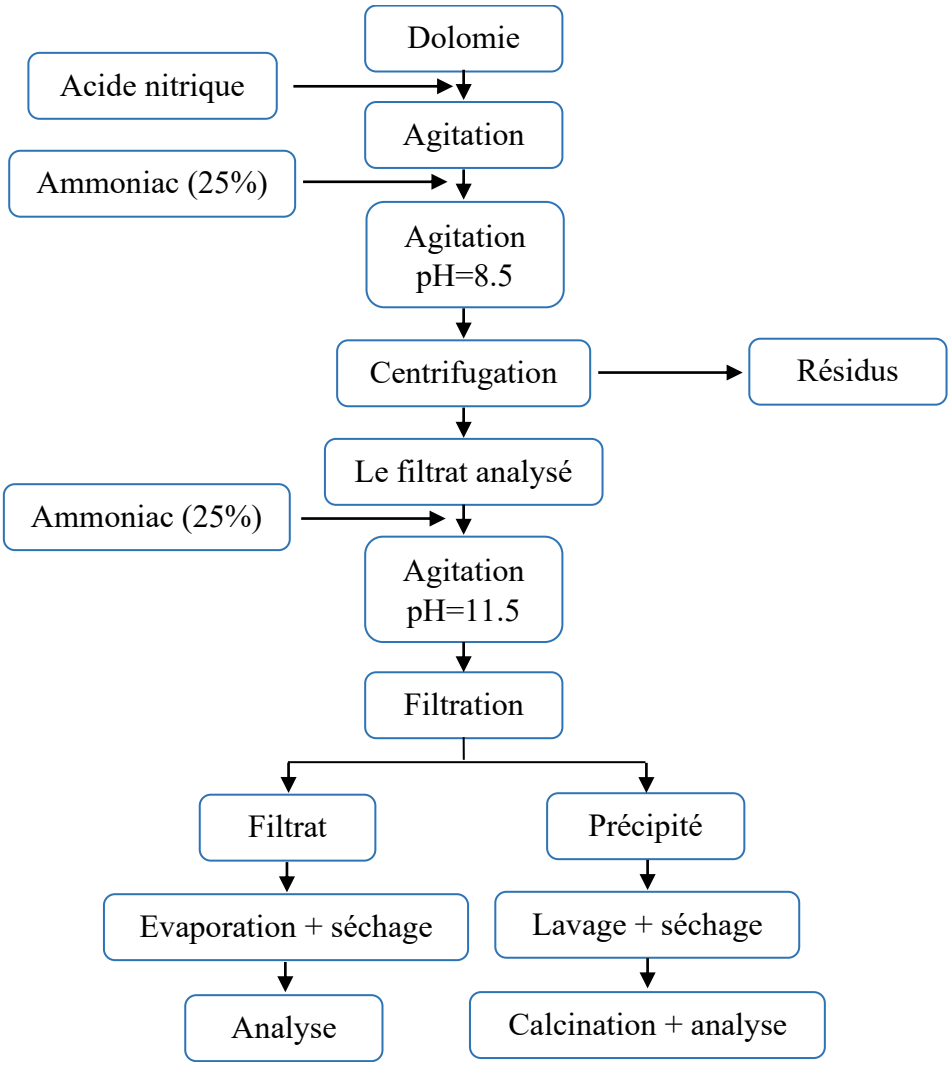


Figure 3.7 : Protocole proposé par El-Sayed A. Abdel-AAL **[Mine 95]**, pour la synthèse du MgO à partir de la dolomie.

D'après les différents essais et résultats, il a été démontré que les conditions optimales pour la synthèse du MgO sont :

- Une température T=60 °C.
- Un temps de réaction de 2,5 heures.
- Une stœchiométrie de l'acide nitrique 1.10.

Avec ces conditions, El-Sayed A. Abdel-AAL **[Mine 95]** a pu atteindre à une récupération d'environ 99% du MgO avec une pureté de l'ordre de 98%, et qui est très adaptée pour la confection des matériaux réfractaires.

3.5. Décomposition thermique

Plusieurs études et travaux de recherche ont été menés pour identifier et optimiser les principales variables affectant la séparation des carbonates de magnésium et de calcium de la dolomie à l'aide de la décomposition thermique suivie de l'hydratation et de la recarbonatation. L'une de ces études a été réalisée par P.G. Caceres et E.K. Attiogbe en 1997 **[Cace 97].** Le processus de séparation adopté consiste à chauffer la dolomie dans une atmosphère de CO_2 à des températures ne permettant que la décomposition du carbonate de magnésium (équation 3.20). La dolomie semi-calcinée obtenue est broyée puis portée à 30-90 °C, assurant ainsi hydratation complète de l'oxyde de magnésium (équation 3.21).

$$CaCO_3.MgCO_3 \xrightarrow{750\ °C - CO_2\ Atm \geq (150\ mm\ Hg)} MgO.CaCO_{3\,(S)} + CO_{2\,(g)} \quad \textbf{(3.20)}$$

$$MgO.CaCO_3 + H_2O \xrightarrow{Hydration} Mg(OH)_{2\,(S)} + CaCO_{3\,(S)} \quad \textbf{(3.21)}$$

$$Mg(OH)_2 + CaCO_3 + 2CO_2 \xrightarrow{CO_2\ Pression\ (5atm)} Mg(HCO_3)_{2\,(aq)} + CaCO_{3\,(S)} \quad \textbf{(3.22)}$$

La recarbonatation ultérieure du produit a eu lieu dans un autoclave à une pression de 4 à 5 $kg.cm^{-2}$ (3,4 à 4,9 bar) de CO_2, entraînant la formation d'une solution aqueuse de bicarbonate de magnésium ($Mg(HCO_3)_2$) et des agglomérats solides de carbonate de calcium pouvant être séparés par filtration.

Ces réactions dépendent de plusieurs variables telles que la pression partielle du CO_2, la masse de l'échantillon, l'ampleur du chauffage et du broyage mécanique. La procédure expérimentale qui a été désignée passe par les étapes suivantes **(figure 3.8)** :

- Pour la séparation du $MgCO_3$ et du $CaCO_3$, les échantillons ont été calcinés sous un flux de CO_2 (≥ 150 mm Hg) pendant 3 heures à une température de 735 à 775 °C.
- L'hydratation du MgO dans la dolomie partiellement décomposée a été réalisée par addition de l'eau avec un rapport liquide/solide : 50/1 à la température ambiante, pendant 24 heures.
- La recarbonatation des échantillons a eu lieu dans un bécher sous un flux de CO_2 et dans un autoclave à une pression de 5 atm.

- Le liquide obtenu après recarbonatation et filtration a été chauffé à 100 °C dans des conditions atmosphériques.

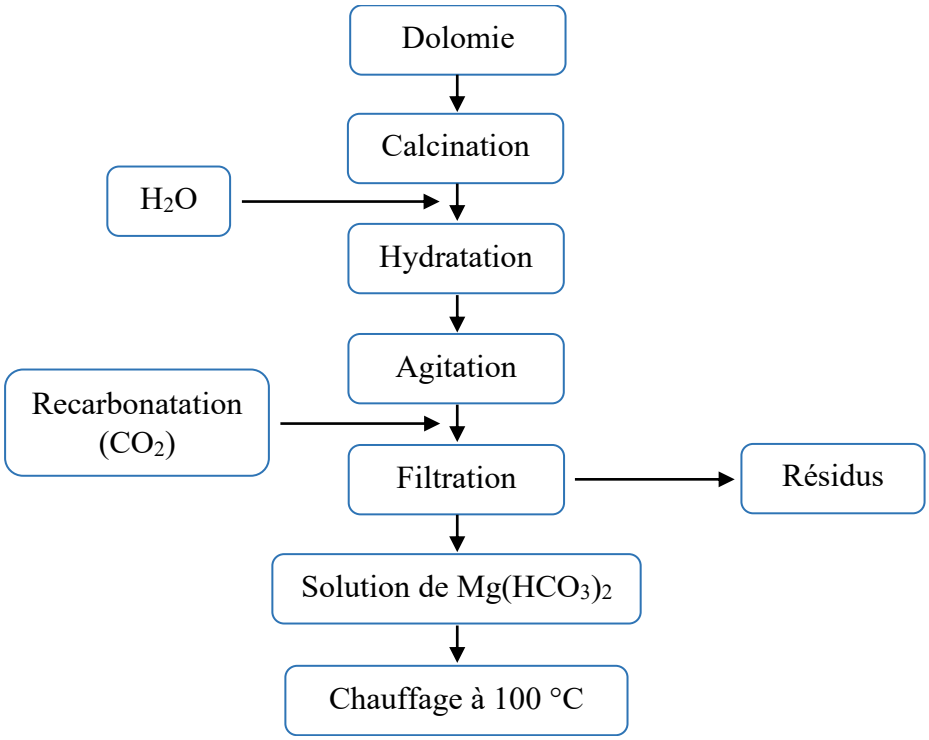


Figure 3.8 : Protocole proposé par P.G. CACERES en 1997, pour la synthèse du MgO à partir de la dolomie **[Cace 97]**.

D'après leurs résultats, P.G. Caceres et E.K. Attiogbe **[Cace 97]**, ont montré que :

- Le carbonate de calcium contenant moins de 3,3% de contamination par MgO peut être obtenu à partir de la dolomie utilisée.
- Le carbonate de magnésium basique obtenu à partir de la solution aqueuse est de qualité et sa pureté est élevée, moins de 1% d'impuretés au total, avec le calcium comme contaminant majeur.
- Plus de 91% de MgO disponible dans la dolomie peut être récupéré en un seul cycle de traitement.

Chapitre 04 : Procédure expérimentale

4.1. Introduction

Ce chapitre est principalement dédié à la présentation des matières de départ utilisées dans ce travail ainsi que la méthode adoptée pour la synthèse chimique du MgO. Nous présenterons, également, les techniques expérimentales de caractérisation des matières de départ et des matériaux synthétisés. La première partie de ce chapitre inclut la collecte, la sélection et la caractérisation de la matière première. La procédure de synthèse suivie avec ses différentes étapes sera détaillée dans la deuxième partie de ce chapitre. Celle-ci englobe l'approche expérimentale utilisée, les essais de dissolution et de précipitation effectués, et enfin l'étude de l'effet des différents paramètres (paramètres de dissolution, de précipitation et de calcination). La dernière partie est focalisée sur la présentation des méthodes de caractérisation, leurs utilisations dans le travail présenté et les conditions opératoires des essais effectués.

4.2. Matière de départ

La matière première utilisée dans le cadre de cette étude est la dolomie de formule chimique théorique ($CaMg(CO_3)_2$). Différentes nuances ont été prélevées à partir de nombreux gisements locaux situés à l'Est du territoire Algérien : carrière de Djebel Tenoutit à EL-OULDJA-Sétif, carrière de Teiouelt à Ain M'lila-Oum-Bouaki et carrière de Bounouara-Constantine.

La composition chimique et minéralogique des différentes dolomies collectées ont été déterminées par spectrométrie à fluorescence des rayons X (FRX) moyennant un spectrophotomètre à RX (ZSX PrimusIV, Panalytical MiniPal4) et la diffraction des rayons X (DRX) par moyen d'un diffractomètre à compteur (Panalytical X'Pert Pro). Les résultats obtenus de la FRX sont présentés dans le **tableau 4.1** alors que ceux de la DRX dans la **figure 4.1**.

Tableau 4.1 : Composition chimique des trois dolomies étudiées.

Composition chimique (%)	Dolomie de Constantine	Dolomie de Tenoutit-Sétif	Dolomie de Teiouelt Ain M'lila
MgO	32.7	30.3	31.8
CaO	66.8	68	66.4
Al_2O_3	0.134	0.25	0.498
SiO_2	0.220	0.364	1.07
Fe_2O_3	0.110	0.233	/
SO_3	/	0.101	0.0608
K_2O	/	0.025	0.0835
SrO	0.019	0.128	0.0219
Cl	/	0.349	0.05
TiO_2	/	0.123	/

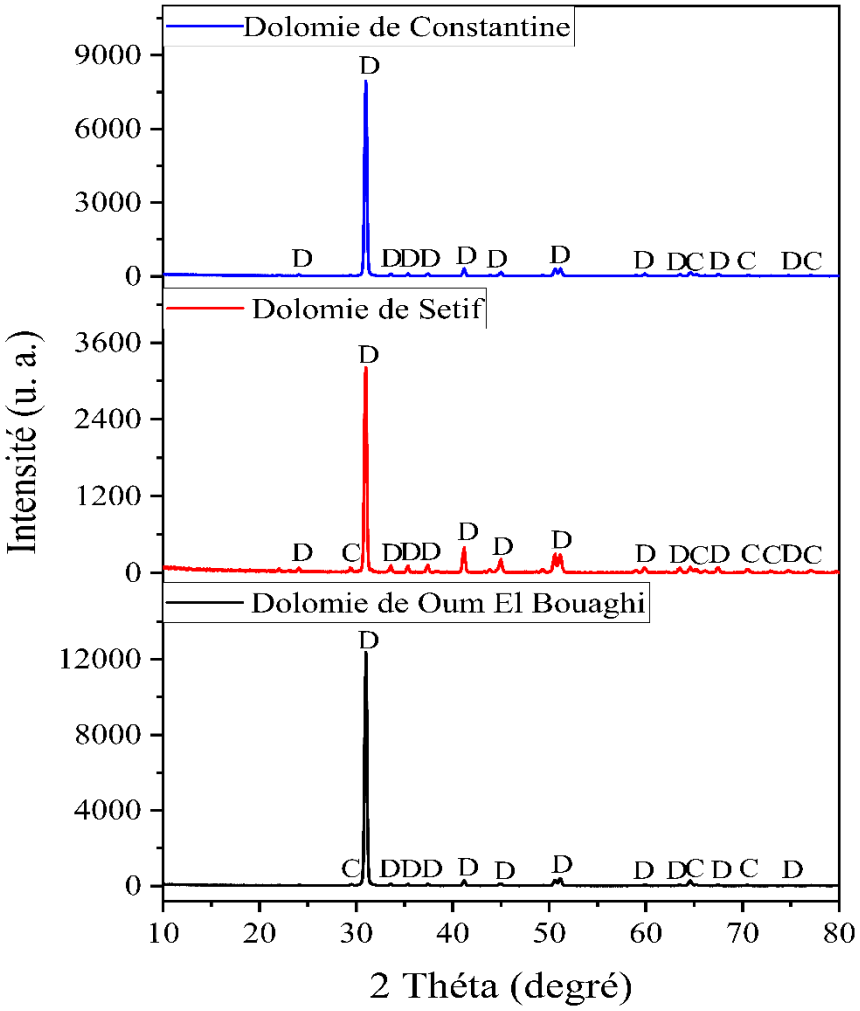


Figure 4.1 : Spectres de DRX des dolomies collectées (C : Calcite (96-900-9668), D : Dolomite (96-900-3522)).

D'après les résultats obtenus, il a été constaté que les dolomies de Constantine et de Teiouelt contiennent des quantités d'oxyde de magnésium (MgO) relativement plus importantes. En outre, le gisement de la dolomie de Teiouelt à Ain M'lila possède la plus importante réserve, dépassant les 18 millions de tonnes, raison pour laquelle cette nuance a été retenue pour la suite du travail. Dans la composition chimique de cette dolomie (Teiouelt) et en plus des deux oxydes majeurs (MgO et CaO) on constate la présence d'autres oxydes considérés comme impuretés dans cette dolomie telles que l'alumine (Al_2O_3), la silice (SiO_2) avec une teneur avoisinante 1.8 % en masse.

De point de vue minéralogique, toutes les nuances contiennent de la calcite en plus du minéral majeur qui est la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$). Les rapports massiques

CaO/MgO dans les dolomies analysées (>2) dépassent le rapport théorique (~ 1.39), ce qui peut justifier l'apparition des pics de la calcite dans les spectres de la DRX des dolomies analysées.

La photographie de la **figure 4.2.a** montré l'aspect physique des roches bruts du minerai de dolomie utilisée dans cette étude alors que celle de la **figure 4.2.b** une photographie d'une section fine de cette roche observée par microscope optique.

Il a été observé que ce minerai est constitué de cristaux de dolomite grossiers-moyens, on a également observé des cristaux de dolomite nettement clivés et euhédriques, qui peuvent avoir été formés en deux phases différentes. Ensuite, il a été observé que la quantité de minéraux du minerai, qui sont supposés être de l'hématite (Fe_2O_3) et de la magnétite, est inférieure à 1%. De plus, dans les sections minces préparées à partir des dolomies étudiées - calcaires dolomitiques, on a observé que presque toutes les dolomies sont constituées de cristaux moyennement grossiers à texture de sucre, et on pense que les roches proviennent d'une roche carbonatée néolithique avant la dolomitisation, et dans les investigations faites sur la section, des marques de clivage distinctes ont été observées sur les cristaux de dolomite. Les roches ont une texture massive et aucune calcite ou dolomite n'est observée sous forme de remplissage de fissures.

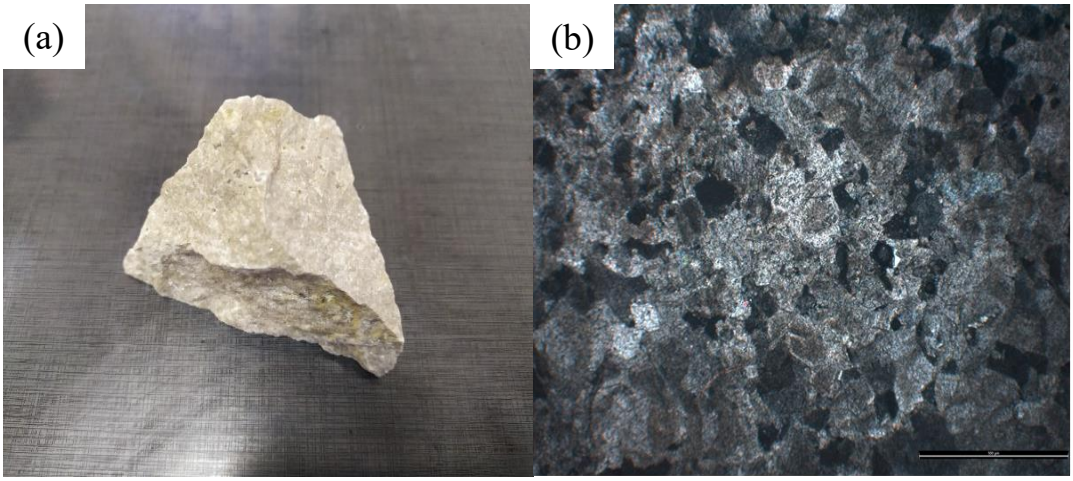


Figure 4.2 : Photographie de (a) minerai de dolomie utilisée dans cette étude, et (b) observation d'une coupe fine préparée à partir de dolomie (×40, P.I.).

La dolomie de Teiouelt a été soumise à un certain nombre d'essais de caractérisation. La distribution granulométrique des particules d'un échantillon prélevé de la poudre ramené du gisement a été déterminée par granulométrie Laser et le résultat, sous forme de volume et de volume cumulé (CPFT), est présenté dans la **figure 4.3-a**. Nous attirons l'attention sur le fait que la dolomie ramenée du gisement de Teiouelt est sous forme de poudre plus ou moins grossière concassée et broyée au niveau du même gisement. D'après la **figure 4.3-a**, la distribution des tailles est sous forme de cloche asymétrique renversée. La poudre possède un d_{90} égal à 600 µm, alors que la taille médiane (d_{50}) est de l'ordre de 240 µm avec une petite quantité d'environ 1% de grande taille supérieure à 1 mm (**figure 4.3.a**). Cette dolomie a été tamisée dans un tamis de 1 mm d'ouverture de maille pour ne garder que la fraction de particules à taille inférieure à 1000 µm. Sur celle-ci, une analyse granulométrique a été reprise (**figure 4.3.b**) et un d_{90} égal à 500 µm, et une taille médiane (d_{50}) de 190 µm ont été mesurés. Dans plusieurs travaux de recherche de dissolution **[Alti 19, Pult 19, Lei 20]** et pour faciliter les réactions, les poudres de taille inférieure à 1000 µm ont été retenues pour les essais ultérieures de dissolution.

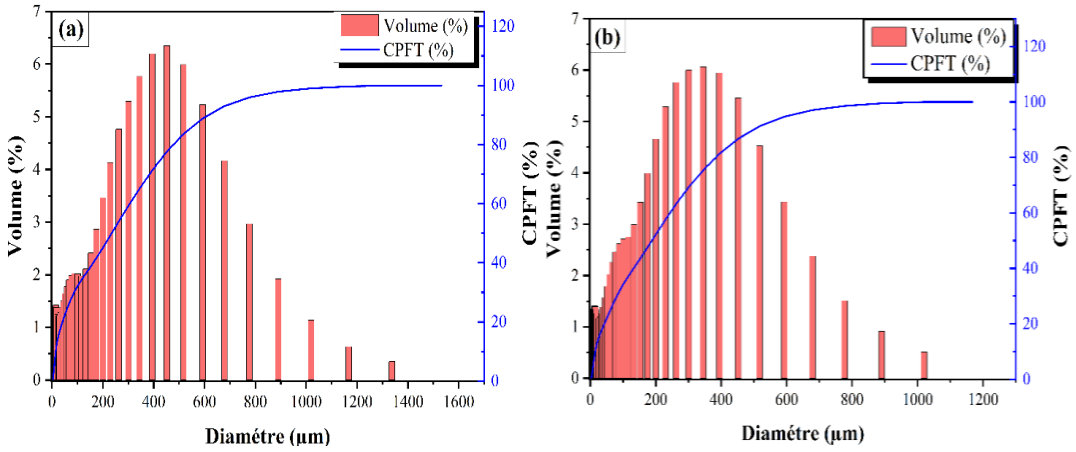


Figure 4.3 : Distribution granulométrique de la dolomie tamisée avec un tamis de 1 mm (a) et de la dolomie brute (b).

Le comportement thermique de la dolomie de Teiouelt a été étudié par l'analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATD/ATG) et les courbes ATD/ATG obtenues sont présentées sur la **figure 4.4**. Les essais ont été réalisés avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min, de l'ambiante à 1000°C. D'après la courbe (ATG), la dolomie présente une perte de masse faible, à basse température, autour de 0,2 % à 200 °C et 0,4 % à 300 °C. Cette perte est attribuée à la libération de l'eau de

structure de la poudre qui est, généralement, très faible. A partir de 600 et jusqu'à 800 °C, une perte de masse significative d'environ 49.15 % a été observée et qui est associée à un phénomène endothermique intense et large qui prend son maximum à environ 760 °C. Cette importante perte en masse de l'échantillon de la dolomie utilisée est due à la double décomposition du carbonate de calcium et du carbonate de magnésium ($CaCO_3$, $MgCO_3$) en chaux et en périclase (CaO, MgO), respectivement. La décomposition commence à environ 600 °C et se poursuit jusqu'à 800 °C où la décomposition complète de la dolomite $CaMg(CO_3)_2$ en magnésie MgO et chaux CaO s'achève. Dans la littérature **[Samt 01, Boun 18]**, il a été bien établi que certaines conditions de test, telles que de petits échantillons (1 g dans notre cas) de test ou l'atmosphère, donnaient lieu à un pic ATD unique impliquant la décomposition simultanée des deux carbonates dans la même plage de température :

$$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow CaO + MgO + 2CO_2 \quad \text{.....} \quad \textbf{(4.1)}$$

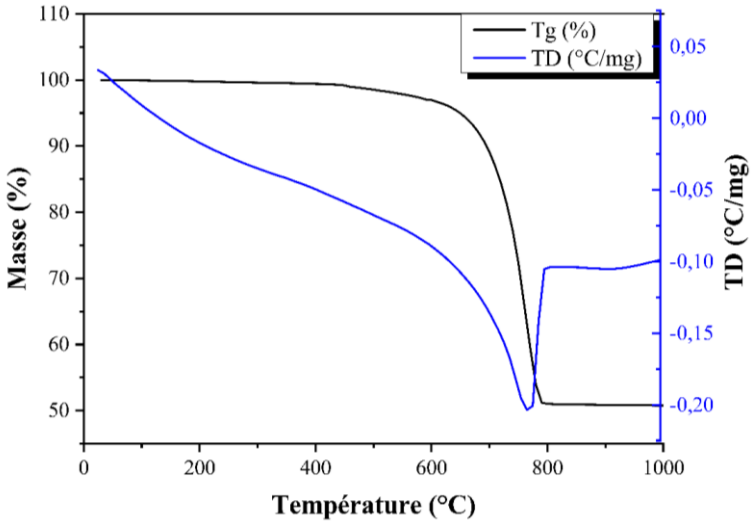


Figure 4.4 : Courbes ATD-ATG de la dolomie utilisée.

4.3. Méthodes

La méthodologie de recherche adoptée dans cette étude visait à extraire l'oxyde de magnésium du minerai dolomitique algérien en suivant la procédure expérimentale qui inclut trois étapes distinctes : lixiviation (attaque chimique), précipitation, calcination. La procédure expérimentale adoptée est inspirée de certains travaux de recherches antérieures **[Alti 16, Alti 17, Alti 19]** et la **figure 4.5** montre les différentes étapes suivies.

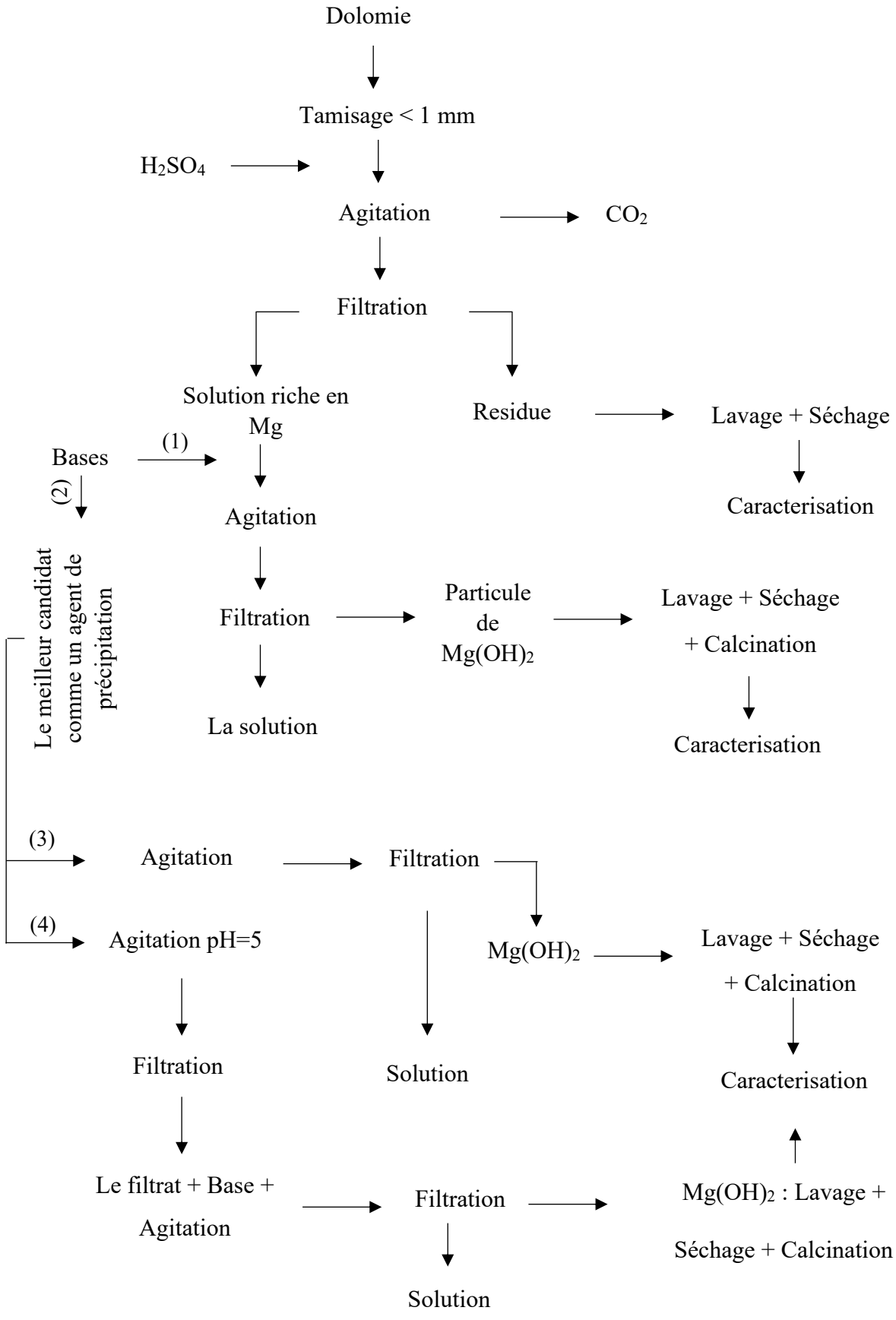


Figure 4.5 : Schéma de la procédure expérimentale suivie dans cette étude.

4.3.1. Etape d'échantillonnage

L'échantillonnage est la première étape qui précède le protocole de synthèse adopté et présenté ci-dessus. Il est extrêmement important de prendre un échantillon typique et représentatif, d'autant plus que des résultats erronés peuvent être obtenus si un échantillonnage non représentatif est effectué. Les différentes techniques d'échantillonnage sont généralement divisées en deux catégories : la méthode d'échantillonnage manuel et la méthode d'échantillonnage mécanique. La méthode d'échantillonnage manuelle est généralement réalisée par des travailleurs utilisant différents outils. En revanche, les méthodes mécaniques font appel à des procédés mécaniques **[Nenu 16].**

Pour obtenir des échantillons censés être représentatifs de la masse sur laquelle les échantillons ont été prélevés, plusieurs techniques peuvent être utilisées telles que dynamique des poudres, coning et quartering,…etc **[Brit 02]**. La méthode utilisée dans ce travail est le coning et quartering. Elle a été appliquée sur la dolomie telle qu'elle est collectée à partir de la carrière de Teiouelt, voir **figure 4.6**.

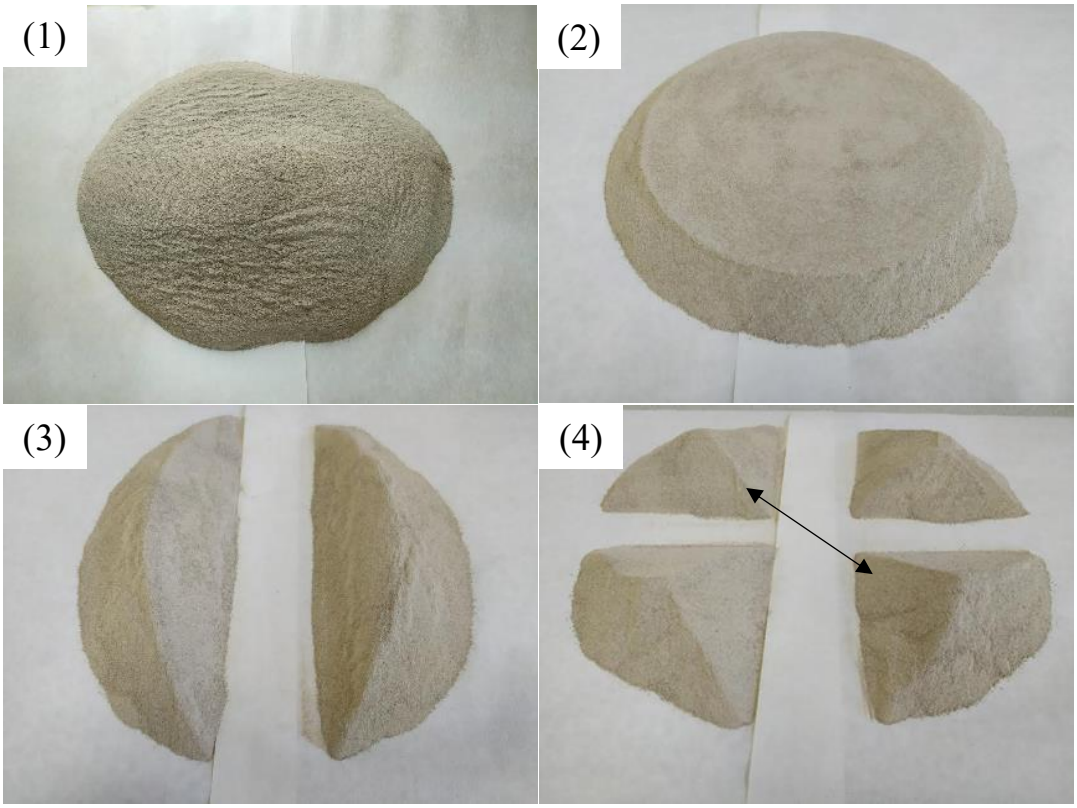


Figure 4.6 : Échantillonnage par la méthode de coning et quartering.

Les étapes du processus de coning et quartering sont résumées dans les points suivants **[Camp 17]** :

- Tout d'abord, la dolomie sous forme de poudre a été coulée en forme de cône, puis aplatie.
- Ensuite, elle a été divisée en quarts, et deux quarts diamétralement opposés sont éliminés.
- Les deux autres quarts sont fusionnés et versés dans un autre cône qui sera ensuite aplati et divisé.
- Le processus a été poursuivi jusqu'à ce que la quantité de dolomie obtenue devienne la taille d'échantillon souhaitée.

4.3.2. Etape de la lixiviation

Dans cette étape, l'effet des paramètres de lixiviation tels que la température et le temps de réaction, la concentration de l'acide, le rapport solide/liquide sur le taux de dissolution du magnésium à partir du minerai de la dolomie a été étudié en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4, SIGMA- ALDRICH) et en utilisant la méthode du plan d'expérience Taguchi. La réaction chimique entre l'acide sulfurique utilisé H_2SO_4 et la dolomie est donnée par l'équation suivante (équation 4.2) :

$$CaMg(CO_3)_{2(s)} + 2H_2SO_{4(L)} \rightarrow MgSO_{4(L)} + CaSO_{4(s)} + 2H_2O_{(L)} + 2CO_{2(g)}\uparrow \ldots \quad \textbf{(4.2)}$$

La méthodologie Taguchi a été formulée par Genichi Taguchi au Japon en 1960, qui utilise des plans fractionnés pour réaliser des plans expérimentaux. Cette méthode d'investigation utilise un ensemble de concepts dont le facteur de contrôle, le facteur de bruit, le rapport signal/bruit, etc **[Derd 16]**. Il utilise un plan spécifique du tableau orthogonal pour examiner toute la gamme de paramètres avec seulement quelques expériences **[Rao 12, Kowa 14]**. Il est simple et largement utilisé dans le domaine industriel **[Derd 16]** et l'ingénierie **[Nguy 14]**.

Le plan expérimental de Taguchi (tableau orthogonal L16) avec 4 conditions et 4 niveaux a été utilisé pour déterminer le plan expérimental. Le **tableau 4.2** représente les différentes conditions et les niveaux utilisés dans cette approche, et le **tableau 4.3** montre le plan d'expérience pour les essais de lixiviation :

Tableau 4.2 : Différentes conditions étudiées dans le processus de lixiviation.

Conditions	**Niveaux**
Température (°C)	20, 35, 50, 65
Temps (min)	30, 45, 60, 75
Concentration (M)	1, 3, 5, 7
Rapport Solide/Liquide	1:4, 1:5, 1:6, 1:8

Tableau 4.3 : Plan expérimental proposé par l'approche Taguchi.

Essai	**Concentration d'acide**	**Température**	**Rapport Solide/liquide**	**Temps**
1	1	20	1:4	30
2	1	35	1:5	45
3	1	50	1:6	60
4	1	65	1:8	75
5	3	20	1:5	60
6	3	35	1:4	75
7	3	50	1:8	30
8	3	65	1:6	45
9	5	20	1:6	75
10	5	35	1:8	60
11	5	50	1:4	45
12	5	65	1:5	30
13	7	20	1:8	45
14	7	35	1:6	30
15	7	50	1:5	75
16	7	65	1:4	60

Afin de vérifier l'effet des paramètres de lixiviation, plusieurs essais de lixiviation ont été effectués dans un réacteur en verre à double paroi à trois cols avec 500 ml de volume, voir **figure 4.7**. Les conditions de lixiviation ont été variées selon le plan d'expérience de Taguchi présenté dans le **tableau 4.3**.

Pour chaque essai, une quantité bien déterminée de dolomie a été ajoutée à la solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) chauffé préalablement avec une molarité comprise entre 1 et 7 M. La quantité de la dolomie utilisée dépend du rapport solide/liquide planifiée dans le plan d'expérience. Le chauffage du mélange (dolomie + acide) a été

assuré par la circulation d'eau chaude entre les parois du réacteur, où la température a été variée entre 20 et 80 °C. Pendant la réaction, le gaz carbonique (CO_2) libéré a été dirigé vers une enceinte graduée et qui sera utilisé ultérieurement pour calculer l'énergie d'activation de la réaction.

Lorsque le temps de réaction est terminé, le mélange est filtré par gravité. Les résidus non dissous qui sont souvent composés de sulfate de calcium et de gypse sont lavés trois fois par l'eau chaude pure et séchés à 100 °C pendant 24 h. La différence en masse après chaque essai est calculée à travers l'équation 4.3 :

$$\Delta m(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100 \dots\dots\dots\dots\dots\dots (\mathbf{4.3})$$

Où :

Δm : Perte en masse de la dolomie après les essais de lixiviation en pourcent (%).

m_i : Masse initiale de la dolomie utilisée dans chaque essai (g).

m_f : Masse finale de la dolomie non dissoute après les essais de lixiviation qui est la masse des résidus (g).

Les résidus obtenus ont été traités thermiquement premièrement à 300 °C pendant 1 h pour déterminer la quantité d'eau, et deuxièmement à 1000 °C pendant 1 h 30 min pour identifier la quantité de CO_2 qui se trouve après la lixiviation. Enfin, les compositions chimique et cristallographique des résidus ont été déterminées par FRX et DRX.

A la fin de cette étape, les meilleures conditions de lixiviation ont été retenues pour la préparation de la solution mère qui sera utilisée ultérieurement dans la deuxième partie concernant la précipitation.

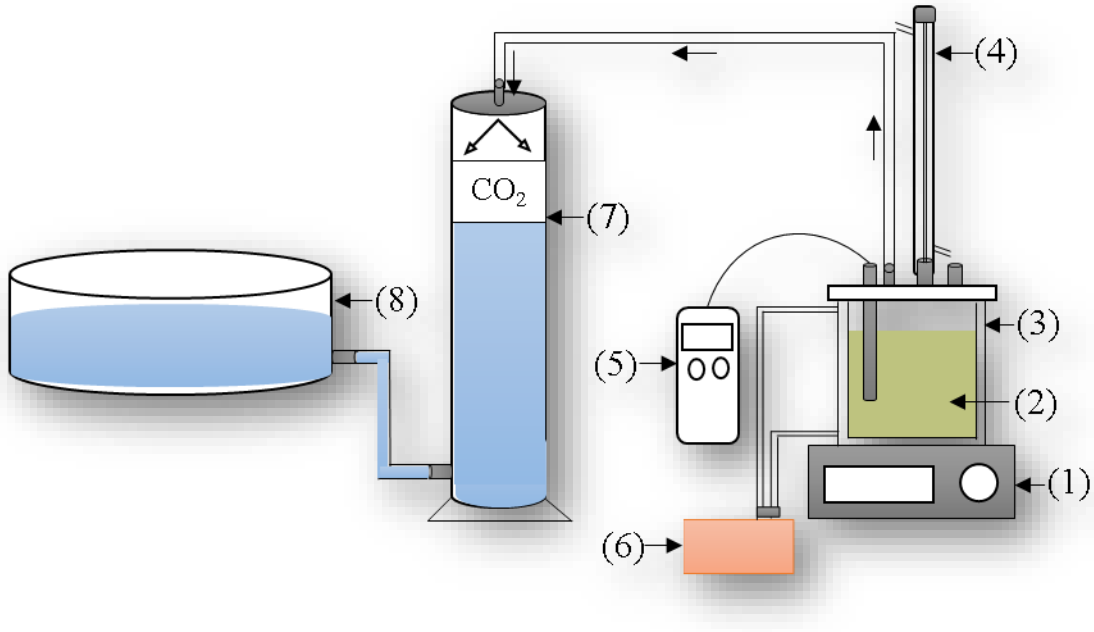


Figure 4.7 : Montage utilisé pour la lixiviation : 1- Agitateur magnétique, 2- Solution de lixiviation (Dolomie + H_2SO_4), 3- Cuve de lixiviation, 4- Refroidisseur, 5- pH mètre, 6- Bain-marie thermostatique, 7- Réservoir de gaz gradué, 8- Bassin d'eau.

Le taux de dissolution d'oxide de magnésium (MDR) a été calculé à l'aide de la relation suivante :

$$\text{MDR}\ (\%) = \frac{X_1 - X_2}{X_1} \times 100 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (\mathbf{4.4})$$

Où :

X1 (g) : masse du MgO dans l'échantillon initial.

X2 (g) : masse du MgO dans le résidu obtenu après lixiviation.

En fonction du taux de dissolution, les conditions de dissolution les plus appropriées ont été sélectionnées et appliquées dans la suite du travail (étape de précipitation).

4.3.3. Etape de la précipitation

Dans la deuxième étape ou l'étape de la précipitation (**figure 4.8**), un volume de 100 ml de la solution riche en Mg a été prélevé de la solution mère qui a été préalablement préparée sous les conditions de lixiviation optimisées. La réaction de précipitation des ions Mg sous forme d'hydroxyde peut être présentée par l'équation 4.5

$$MgSO_{4(L)} + 2X\text{-}OH \rightarrow Mg(OH)_{2(s)} + X_2SO_{4(L)} \text{……..} \textbf{(4.5)}$$

Où, X est le composé à base de Na^+, K^+ ou NH_4^+.



Figure 4.8 : Montage utilisé dans l'étape de la précipitation.

L'effet du type de base utilisée (hydroxyde de sodium [NaOH], hydroxyde de potassium [KOH], et ammoniaque [NH_4OH]) sur le rendement de précipitation des ions de magnésium sous forme d'hydroxyde à partir de la solution de sulfate de Mg a été étudié à la température ambiante. Ensuite, l'influence des paramètres de précipitation (température, et rapport hydroxyle/Magnésium [OH^-/Mg^{2+}]) sur le taux de précipitation des ions de magnésium a été déterminée. Pour chaque essai, un volume de sulfate de magnésium (100 mL) a été mélangé avec de l'eau pure (100 mL). Puis, des solutions de base de NaOH et de KOH avec une concentration de 3M (calculée par l'équation 4.6) et d'ammoniaque de haute concentration (6.44 M) (calculée par l'équation 4.7) sont ajoutées graduellement goutte à goutte à des solutions de sulfate de magnésium sous agitation magnétique constante (300 rpm) pendant 2 h. Par la suite, les solutions de précipitation ont été vieillies pendant 24 h et filtrées par gravité. Enfin, l'hydroxyde de magnésium obtenu a été lavé trois fois avec de l'eau chaude pure et séché dans une étuve (Memmert UNB 400) à 100 °C pendant 24 h. Les solutions obtenues ont été séchées et stockées pour la caractérisation subséquente.

$$M_C = \frac{M_m}{m * V} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (4.6)$$

$$M_C = \frac{\% * d * 1000}{M_m} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (4.7)$$

Où :

M_C : Concentration molaire de la solution préparée en molarité (M).

M_m : Masse molaire des molécules (35,05 g/mol pour l'ammoniac (NH_4OH), 56,1056 g/mol pour le KOH, et 39,99 g/mol pour le NaOH).

m : Masse utilisée de NaOH ou KOH en gramme (g).

V : Volume préparé (ml).

% : Pureté de la solution mère.

d : Densité de la solution mentionnée dans le flacon (0.903 kg/L pour l'ammoniac- NH_4OH, et 98.08 kg/L pour l'acide sulfurique - H_2SO_4).

Le rendement de la précipitation (taux de précipitation) a été calculé par l'équation suivante :

$$RP(\%) = 100 * \frac{X_1 * X_2}{X_3} \dots\dots\dots\dots\dots\dots (4.8)$$

Où RP est le rendement de la précipitation en %, X_1 est la masse du précipité, X_2 est la proportion de magnésium dans le précipité, X_3 est la masse initiale du magnésium dans la solution.

Dans un premier temps et dans le but d'optimiser la base à utiliser dans la précipitation, nous avons tout d'abords effectué une dissolution dans l'acide sulfurique avec les conditions les suivantes (Molarité 5, T = 65 °C, t = 15 min et rapport S/L = 1:5).

D'après nos essais avec les différentes bases, il a été trouvé que le KOH mène au taux de précipitation les plus élevées (≈ 67,41%) comparativement aux deux autres bases (NaOH et NH_4OH) qui donnent des taux égaux à 60,96% et 60,42%, respectivement. Il ressort que la meilleure base à utiliser dans la suite du travail soit le KOH. L'effet de la température de précipitation et du rapport des ions Hydroxyle /

Magnésium (OH^-/Mg^{2+}) sur le rendement de précipitation a été étudié dans cette partie. Les conditions expérimentales des essais de précipitation ont également été conçues par l'approche de Taguchi, comme le montre le **tableau 4.4** :

Tableau 4.4 : Plan d'expérience de Taguchi pour les essais de précipitation.

Essais	Température	Rapport OH^-/Mg^{2+}
P1	20	8
P2	20	9.5
P3	20	10.5
P4	20	12
P5	35	8
P6	35	9.5
P7	35	10.5
P8	35	12
P9	50	8
P10	50	9.5
P11	50	10.5
P12	50	12
P13	65	8
P14	65	9.5
P15	65	10.5
P16	65	12

Les essais de précipitation ont été réalisés dans un bécher 600 ml en verre, où 100 ml de solution de $MgSO_4$ ont été prélevés et ajoutés à 100 ml d'eau pure. Après cela, le mélange a été chauffé à la température souhaitée. En même temps, un volume de 200 ml du KOH a été préparé selon le rapport OH^-/Mg^{+2} fixés dans le plan d'essai (**tableau. 4.4**). Après cela, le KOH préparé a été ajouté goutte à goutte à la solution de $MgSO_4$.

Pendant le test de précipitation, le pH de la solution a été contrôlé à l'aide d'un pH-mètre (WTW 3110). Il a été noté que, de point de vue visuel, la couleur de la solution a commencé à changer à partir du pH ≈ 4. Les particules du $Mg(OH)_2$ ont commencé à apparaître à partir du pH = 8,5. Le mélange a été agité pendant 2 h et vieilli pendant 24 h et les particules de $Mg(OH)_2$ ont été séparées de la solution par filtration gravitaire. Les précipités ont été lavés trois fois avec de l'eau pure chaude (T~50°C) et séchée à 100°C pendant 24 h. Les teneurs finales du magnésium et des impuretés (Fe, Si, Al et Ca) dans la solution riche en potassium (K) obtenue après la précipitation ont

été analysées par spectrométrie d'absorption atomique (SAA, Perkin Elmer 900H). Le rendement de la précipitation a été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\mathrm{RP}(\%) = 100 * \frac{\mathrm{X_1} - \mathrm{X_2}}{\mathrm{X_1}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (\mathbf{4.9})$$

Où :

RP : Rendement de la précipitation.

X_1 : Teneur de Magnésium dans la solution de départ.

X_2 : Teneur de Magnésium dans la solution obtenue après la précipitation.

Sur la base du taux RP, les échantillons avec les valeurs le plus élevées ont été choisis pour la caractérisation de la composition chimique et l'analyse thermogravimétrique (ATG). Afin de déterminer ces compositions chimiques, un protocole d'essai complémentaire a été adopté. Ce protocole consiste à dissoudre 1 g d'hydroxyde de magnésium préparé (précipité) dans un mélange d'acides : 30 ml d'acide chlorhydrique HCl + 10 ml d'acide nitrique NHO_3 chauffé à T = 80 °C. La solution obtenue est diluée, filtrée et enfin diluée une deuxième fois dans une fiole jaugée de 500 ml. La teneur en Fe, Al, Si, Ca, K et Mg dans la solution obtenue a été analysée par spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

Pour améliorer la pureté du $Mg(OH)_2$ synthétisé, une étape supplémentaire de purification a été conduite pour éliminer le fer (Fe) de la solution mère sous forme d'hydroxyde de fer en filtrant la solution de mélange lorsque le pH atteint une valeur de 5 ± 0.5. Après cela, le pH de la solution purifiée a été augmenté au niveau souhaité pour faire précipiter le $Mg(OH)_2$.

Finalement, les solutions obtenues ont été filtrées et les particules précipitées ont été lavées avec de l'eau chaude pure pour donner un gel (**figure 4.9**) qui sera, par la suite, séché à 100 °C pendant 24 h, et enfin calciné.



Figure 4.9 : Gel obtenu après l'étape de précipitation et lavage.

4.3.4. Etape de la calcination

La dernière étape de la procédure expérimentale suivie est la calcination. Les précipités sous forme de poudre de $Mg(OH)_2$ préparés avec les deux bases : NaOH et KOH ont été calcinés à 400, 600, 800, 1000 et 1200 °C pendant 2, 4 et 6 h alors que l'échantillon obtenu avec le NH_4OH a été calciné à différentes températures pendant 4 heures, tous dans un four d'incinération (Protherm PLF 120/5). Les masses de tous les échantillons ont été mesurées avant et après la calcination et, par voie de conséquence, la perte de masse a été calculée suivant la relation suivante :

$$\mathrm{WL}\ (\%) = 100 * \frac{\mathrm{W_{c+s}} - \mathrm{W_c}}{\mathrm{W_i}} \ \ldots\ldots\ldots\ldots (\mathbf{4.10})$$

Où :

WL (%) : Perte de masse lors de la calcination en %.

W_{c+s} (g) : Masse du creuset contenant l'échantillon après la calcination (g).

W_c (g) : masse du creuset (g).

W_i (g) : Masse initiale de l'échantillon (g).

La poudre purifiée obtenue par KOH a été calcinée à 800 °C pendant 2 h. Finalement, l'oxyde et l'hydroxyde de magnésium purifiés ont été caractérisés avant de donner les différentes propriétés aux poudres finales synthétisées.

4.4. Caractérisation des matières premières et des poudres synthétisées :

4.4.1. Fluorescence des rayons X (FRX)

La fluorescence X (FRX ou XRF, en anglais) est une technique d'analyse très puissante couramment utilisée dans l'analyse élémentaire dans différents secteurs, notamment la science des matériaux, les tests environnementaux et le contrôle qualité **[De 09]**.

Le principe de la fluorescence X sur lequel repose le spectromètre à FRX consiste à irradier un échantillon avec des rayons X à haute énergie, provoquant l'éjection des électrons de la couche interne. En effet, cette ionisation entraîne l'émission de rayons X secondaires (fluorescents) lorsque les électrons de niveaux d'énergie supérieurs remplissent les lacunes, libérant ainsi l'énergie caractéristique des éléments présents dans l'échantillon. Les rayons X émis sont ensuite analysés à l'aide de techniques de dispersion de longueur d'onde, dans lesquelles un analyseur à cristal disperse les rayons X en se basant sur leur longueur d'onde, ce qui permet d'identifier et de quantifier les éléments présents **[Riga 23]**.

Dans notre travail, deux spectromètres à FRX ont été utilisés (**figure 4.10**). Le premier est de type Rigaku (ZSX PrimusIV) disponible à l'Unité de Recherche Matériaux Emergents (URME) de l'Université Ferhat Abbas, Sétif 1, Algérie. C'est un spectromètre à dispersion de longueur d'onde à anticathode au Rhodium (Rh) d'une puissance de 4 kW. La détermination de la composition chimique a été réalisée par le logiciel disponible sur le système de contrôle et de traitement des résultats. Nous avons utilisé la méthode semi-quantitative proposée par la demande EZ. Dans notre étude, cette technique a été utilisée pour déterminer la composition chimique de la dolomie brute. L'échantillon a été broyé (≤50 µm) puis mis en forme par pressage uniaxial avec une presse hydraulique pour obtenir des disques bien consolidés ayant une surface plane, c'est une condition nécessaire pour introduire l'échantillon dans la machine. La seconde machine utilisée pour la détermination de la composition chimique est un spectromètre à fluorescence X (FRX, Panalytical MiniPal4) disponible au Département de génie minier, Faculté d'ingénierie et d'architecture, Université Cukurova, Adana, Turquie.

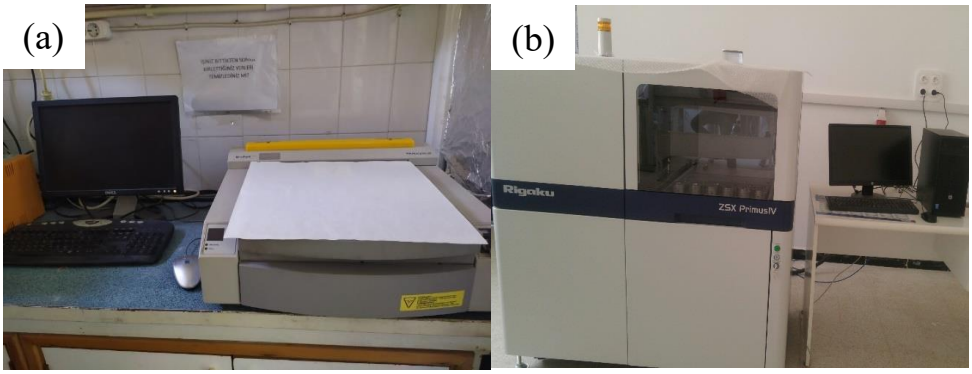


Figure 4.10 : Spectromètres de fluorescence des rayons X utilisés : a: Panalytical MiniPal4, b: Rigaku-ZSX PrimusIV.

4.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX ou XRD, en anglais) est une méthode d'analyse fondamentale qui permet de déterminer la structure cristalline des matériaux par analyse des diagrammes de diffraction obtenus quand les rayons X interagissent avec le réseau cristallin. Le principe de base qui régit la diffraction des rayons X est résumé dans la loi de Bragg (équation 4.11), qui fait le lien entre les angles auxquels les rayons X sont diffractés par les plans cristallins et l'espacement entre ces plans (**figure 4.11**) **[Hers 25]**.

$$n \cdot \lambda = 2.d.\sin\theta \ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(4.11)}$$

Où :

n : Ordre de diffraction (un entier)

λ : Longueur d'onde des rayons X

d : Espacement entre les plans atomiques dans le cristal (appelé "distance interréticulaire").

θ : Angle de diffraction (l'angle entre le rayon X incident et la surface du cristal).

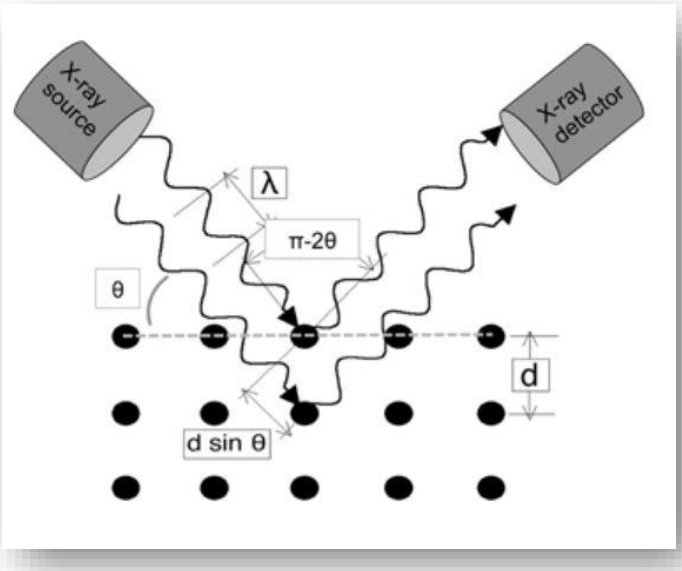


Figure 4.11 : La représentation schématique de la loi de Bragg **[Hers 25]**.

Quand un rayonnement X monochromatique traverse un matériau cristallin, les plans atomiques périodiques à l'intérieur du cristal causent la diffraction des rayons X. Pour qu'il y ait interférence constructive, la différence de trajet entre les rayons réfléchis par des plans adjacents doit être un multiple entier de la longueur d'onde du rayonnement X, comme le décrit la loi de Bragg. Il en résulte un diagramme de diffraction caractéristique de la structure cristalline. Le spectre de diffraction permet d'obtenir des informations sur la répartition des atomes dans le cristal, ce qui facilite la détermination des paramètres du réseau cristallin, l'identification des phases, la taille des cristallites et l'analyse des contraintes **[Hers 25]**.

Cette technique a été utilisée dans notre travail pour déterminer la composition cristallographique du minerai de la dolomie en premier lieu et pour suivre l'évolution des phases cristallines des résidus obtenus après les essais de lixiviation, après l'étape de précipitation, et après l'étape finale de calcination.

Les tests ont été effectués sur des diffractomètres à rayons X de type Rigaku Miniflex disponible au Département de génie minier, Faculté d'ingénierie et d'architecture, Université de Çukurova, Adana, Turquie, et de type Bruker D8 Discover disponible à l'Université Abdullah Gül, Kayseri, Turquie. Tous les deux, équipés de tubes à anticathode en cuivre dans lesquels on a utilisé la radiation CuKα dans la plage des angles 2θ de 15 à 80 ° avec un pas d'angles de 0,02°. Nous avons interprété les

spectres et identifié les phases cristallines à l'aide des logiciels PDXL et Diffrac-suite EVA.

4.4.3. Granulométrie laser

La granulométrie laser est une technique largement utilisée pour mesurer la distribution granulométrique des particules dans les poudres ou les suspensions. Le principe de la granulométrie laser repose sur la diffraction de la lumière laser par les particules qui la traversent. Lorsqu'un faisceau laser est dirigé vers un échantillon (généralement une poudre ou une suspension), les particules diffusent la lumière. L'angle et l'intensité de cette lumière diffusée dépendent de la taille des particules. Les particules plus petites diffusent la lumière à des angles plus grands, tandis que les particules plus grandes diffusent la lumière à des angles plus petits. Donc, on peut dire que l'angle de la lumière diffusée est inversement proportionnel à la taille des particules. Cette relation peut être décrite à l'aide de la théorie de Mie, qui modélise la diffusion de la lumière par des particules sphériques. Cependant, pour des raisons pratiques, des équations plus simples, telles que l'approximation de Fraunhofer, sont souvent utilisées pour les particules plus grosses **[Masu 06]**.

Au cours de la phase de traitement des données de la granulométrie laser, la lumière diffusée est mesurée par des détecteurs placés autour de l'échantillon. L'intensité de la lumière diffusée à chaque angle est enregistrée, puis ces données sont converties en une distribution granulométrique. Un logiciel perfectionné analyse les données d'intensité et calcule la distribution granulométrique, qui est souvent présentée sous forme d'histogramme ou de courbe de distribution cumulative. Ce processus permet de déterminer avec précision la distribution granulométrique des particules dans l'échantillon **[Masu 06].**

Dans cette étude, l'analyseur Mastersizer 3000 a été utilisé pour définir la distribution granulométrique de nos poudres. Cette machine, disponible à l'Université des sciences et technologies Alparslan Türkeş, Adana Turquie, autorise des mesures à partir de 10 nm jusqu'à 3,5 mm. L'autre machine qui a été utilisée, dans cette étude, est HORIBA LA-960 disponible à l'Unité de Recherche Matériaux Emergents (URME) de l'Université Ferhat Abbas, Sétif 1, Algérie et qui autorise des mesures jusqu'à 5 mm. L'analyse granulométrique a été menée dans cette étude, en particulier pour déterminer

la distribution granulométrique de la dolomie utilisée, ainsi que celles de poudres synthétisées**.**

4.4.4. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectroscopie d'absorption atomique (AAS, en anglais) est une méthode d'analyse qui vise à mesurer la concentration des éléments dans un échantillon liquide, sur la base de l'absorption de la lumière par les atomes libres à l'état gazeux. Cette méthode est particulièrement efficace pour détecter les métaux à faible concentration.

L'échantillon est d'abord préparé par sa dissolution dans un solvant approprié. Il est par la suite introduit dans une flamme ou un four à graphite (selon la technique utilisée) afin d'atomiser l'échantillon. La flamme (ou le four) fournit suffisamment d'énergie pour briser l'échantillon en atomes libres. Ensuite, un faisceau lumineux émis par une lampe à cathode creuse, qui émet un rayonnement à une longueur d'onde spécifique correspondant à l'élément analysé, traverse l'échantillon atomisé. Les atomes de l'échantillon absorbent la lumière à des longueurs d'onde caractéristiques spécifiques à chaque élément. La quantité de lumière absorbée par l'échantillon est directement proportionnelle à la concentration de l'élément dans l'échantillon **[Farr 12]**. Après avoir traversé l'échantillon, l'intensité restante de la lumière est mesurée par un détecteur (généralement un tube photomultiplicateur). La différence d'intensité entre la lumière émise par le tube à cathode creuse et la lumière mesurée par le détecteur est ainsi calculée et utilisée pour calculer l'absorbance, qui est ensuite mise en relation avec la concentration de l'élément par la relation suivante (loi de Beer-Lambert) **[Farr 12]**:

$$\mathrm{A} = \mathrm{E} * \mathrm{C} * \mathrm{l} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(4.12)}$$

Où :

A : c'est l'absorbance (sans unité).

E : c'est le coefficient d'absorption molaire ($\mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}}$).

c : c'est la concentration de l'élément (mol/L).

l : c'est la longueur du trajet à travers l'échantillon (cm).

Dans notre cas, l'analyseur de spectromètrie d'absorption atomique (SAA) (Perkin Elmer PinAAcle 900H) disponible à l'Université de Çukurova à Adana, en

Turquie, a été utilisé dans cette étude pour doser certains éléments dans la solution de lixiviation et dans le produit final synthétisé (**figure 4.12**).



Figure 4.12 : Spectromètre d'absorption atomique utilisé (SAA, Perkin Elmer PinAAcle 900H).

4.4.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF ou FTIR, en anglais) est une technique d'analyse avancée qui permet d'identifier et de quantifier des substances chimiques par la mesure de l'absorption du rayonnement infrarouge. Le principe de la FTIR repose sur l'interaction de la lumière infrarouge avec les modes de vibration des molécules présentes dans l'échantillon testé **[Dutt 17]**.

- Source lumineuse : les instruments FTIR utilisent une source lumineuse infrarouge à large bande qui émet un rayonnement sur une large gamme de longueurs d'onde infrarouges (généralement 4000-400 cm^{-1}) **[Dutt 17]**.
- Interaction avec l'échantillon : l'échantillon est exposé à la lumière infrarouge modulée. En fonction de la composition chimique de l'échantillon, une partie de la lumière infrarouge est absorbée, tandis que le reste passe à travers. La quantité d'absorption est mesurée en fonction de la fréquence de la lumière infrarouge **[Dutt 17]**.

Pour obtenir les informations spectrales finales, un processus mathématique appelé transformation de Fourier est appliqué afin de convertir ce signal dans le domaine temporel en un spectre dans le domaine fréquentiel. Cette transformation

produit un spectre d'absorption infrarouge qui montre l'intensité de l'absorption à différentes longueurs d'onde (ou nombres d'onde, en cm^{-1}). Finalement, le spectre FTIR obtenu se compose de pics qui correspondent aux différentes fréquences de vibration des différentes liaisons au sein de l'échantillon. Chaque pic du spectre correspond à une vibration moléculaire ou à un type de liaison spécifique, ce qui permet d'identifier les groupes fonctionnels (par exemple, les alcools, les groupes carbonyles, et les oxydes) et d'analyser la structure chimique de l'échantillon **[Jagg 06]**.

Dans notre travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque Perkin Elmer disponible à l'Université des sciences et technologies d'Adana Alparslan Türkeş, Adana Turquie. Les poudres à analyser ont été mélangées avec du Kbr (≤ 99 % Kbr) et comprimées en pastilles cylindriques. Cette analyse a été utilisée dans la détermination de fonctions présentes dans le précipité finale obtenue avant et après calcination.

4.4.6. Analyse différentielle thermique et thermogravimétrique (ATD / ATG)

L'analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur la mesure de la différence de température (flux de chaleur) entre l'échantillon et un objet de référence en fonction du temps ou de la température de l'échantillon. L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à une variation de température, et donne des informations sur le transfert de substance entre l'échantillon et son environnement. Il est utile pour l'étude des réactions qui se produisent avec volatilisation de certains constituants ou combinaison avec une phase gazeuse. Les informations données sont bien souvent complémentaires à celles de l'ATD qui s'exécute, sur le même analyseur ATD/ATG en couplage avec l'ATG.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé cette technique de caractérisation pour déterminer les transformations possibles de la dolomie et de l'hydroxyde de magnésium synthétisé pouvant se produire lors du chauffage. Nous avons utilisé deux machines, la première est le TAinstrument de type SDTQ600 (**figure 4.13**) disponible à l'Unité de Recherche Matériaux Emergents (URME) de l'Université Ferhat Abbas, Sétif1, Algérie, pour mesurer en même temps :

- La différence de température ou (ATD).

- Le flux de chaleur (DSC) calculé par la machine.

- La perte de masse (ATG).

Dans cette machine, la gamme de températures de balayage va de la température ambiante à 1400 °C et la vitesse de chauffage de 0,1 °C/min à 100°C/min pour des températures inférieures à 1000 °C et de 0,1°C/min à 25°C/min pour des températures allant de la température ambiante à 1400°C. Le deuxième analyseur utilisé est Mettler Toledo TGA 3+ disponible à l'Université Çukurova, Adana Turquie. La gamme de températures de balayage va de la température ambiante à 1600 °C.

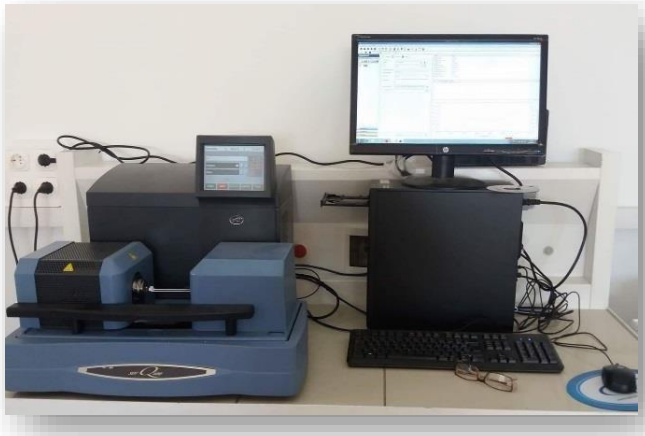


Figure 4.13 : Machine ATD/ATG de marque TAinstrument de type SDTQ600 utilisée.

4.4.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage fonctionne sur le principe de l'interaction d'un faisceau d'électrons focalisé avec la surface d'un échantillon. Le faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon selon un motif tramé. Au fur et à mesure que le faisceau balaye la surface, il interagit avec les atomes de l'échantillon. Cette interaction entraîne l'émission de divers signaux (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et rayons X), qui sont ensuite collectés et analysés afin de générer des images haute résolution de la surface **[Gold 17]**. Les électrons secondaires (SE) éjectés de la surface de l'échantillon sont généralement utilisés pour l'imagerie de la topographie de surface de l'échantillon **[Gold 17]**. Les émissions X qui se produisent lors de l'éjection des électrons de la couche interne et le remplissage des lacunes laissées par des électrons des couches externes portent l'empreinte des éléments présents dans l'échantillon. La spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS) est

couramment utilisée en association avec le MEB pour détecter ces rayons X et pour analyser la composition élémentaire de l'échantillon **[Gold 17]**.

Les échantillons destinés à l'imagerie MEB afin d'éviter les effets de charge. Les échantillons non conducteurs peuvent nécessiter un revêtement par une fine couche de matériau conducteur (tel que l'or ou le carbone) afin d'améliorer leur conductivité et assurer une bonne qualité d'image **[Gold 17]**.

Deux microscopes électroniques à balayage (MEB) dotés de sonde EDS (spectroscopie à dispersion d'énergie) ont été utilisés, dans le cadre de ce travail. Le premier de type FEI, Quanta 650 Field Emission SEM est disponible à l'Université Çukurova, Adana, et le deuxième de type Zeiss Gemini est disponible à l'Université Abdullah Gül, Kayseri, Turquie. A travers l'utilisation du MEB, nous avons essayé de voie la morphologie et la taille des particules des matières premières de départ et des différentes poudres synthétisées en fonction des paramètres de synthèse.

4.4.8. Surface spécifique des poudres synthétisées (BET) :

La méthode BET (Brunauer – Emmett – Teller) est une technique largement utilisée pour déterminer la surface spécifique des matériaux, en particulier des poudres, des matériaux poreux et des catalyseurs. Elle repose sur l'adsorption physique de molécules de gaz (généralement de l'azote) à la surface d'un solide à température constante. À basse température, les molécules de gaz sont adsorbées à la surface du matériau. À mesure que la pression du gaz augmente, davantage de molécules sont adsorbées. La mesure de la quantité de gaz adsorbée à différentes pressions permet de déterminer la surface spécifique du solide **[Ruth 84]**. Le processus d'adsorption et de désorption est étudié pour construire une isotherme d'adsorption **[Ruth 84]**.

La méthode BET consiste à utiliser l'équation BET (équation 4.13), qui permet de modéliser un isotherme d'adsorption basé sur l'hypothèse qu'il y a plus d'une couche de molécules de gaz adsorbées sur la surface solide. Cette équation se présente comme suit **[DOLL 76]**:

$$\frac{P/P_0}{\upsilon(1-\frac{P}{P_0})} = \frac{C-1}{C}\frac{P/P_0}{\upsilon_m} + \frac{1}{\upsilon_m C} \quad \text{.....(4.13)}$$

Où :

υ = volume de gaz adsorbé à la pression P.

P_0 = pression de saturation de l'adsorbant à la température de mesure.

P = pression du gaz adsorbant.

υ_m = volume de gaz nécessaire pour former une monocouche à la surface (capacité monocouche).

C = constante BET, qui est liée à la chaleur d'adsorption.

L'équation suppose la formation de plusieurs couches adsorbées, dont la surface est calculée à partir du volume de gaz nécessaire pour former une monocouche.

La surface spécifique *A* est ensuite déterminée à partir du volume de gaz adsorbé correspondant à la monocouche (v_m) et de la section transversale des molécules de gaz **[Hwan 11]** :

$$A = \frac{N_A.\upsilon_m.A_m}{\text{Poids de l'échantillon}} \text{.....} \textbf{(4.14)}$$

Où :

N_A = nombre d'Avogadro (6,022 × 10^{23} molécules/mol).

A_m = surface moléculaire des molécules de gaz (pour l'azote, cette valeur est connue).

Poids de l'échantillon = poids du matériau analysé.

La surface spécifique a été mesurée à partir de l'adsorption/désorption de l'azote N_2 à 77K en utilisant la méthode de (BET) moyennant un mesureur BET de type Surfer, ThermoFisher Scientific (**figure 4.14**) disponible au niveau de l'unité de recherche matériaux émergents (URME, UFAS1). Le but de l'utilisation de l'analyse BET est de déterminer la surface spécifique (SSA) de la poudre de MgO synthétisée, ce qui est essentiel pour comprendre sa réactivité, en particulier pour les applications où une surface spécifique élevée est indispensable, comme dans les catalyseurs ou les supports.



Figure 4.14 : Machine BET utilisé dans ce travail.

Chapitre 05 : Résultats et discussion

5.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents résultats expérimentaux obtenues et leurs discussions. Nous avons, tout d'abords, caractérisé les trois dolomies ramenées de l'Est Algérien et en particulier celle retenue pour les essais de synthèse et les résultats obtenus ont été présentés dans le chapitre 4. Le chapitre en cours s'intéresse à l'optimisation des différentes étapes de la méthode de synthèse adoptée à savoir, la lixiviation, la précipitation et la calcination. La lixiviation dans l'acide sulfurique a été optimisée en fonction des conditions expérimentales suivantes : la concentration de l'acide, la température de lixiviation, le temps ou la durée de réaction, et finalement le rapport Solide/Liquide. Après cela, une deuxième optimisation a été effectuée et qui concerne l'étape de la précipitation. Nous avons varié l'agent de précipitation (la base), la température de précipitation, et enfin le rapport OH^-/Mg^{2+}. Les précipités obtenus ont été calcinés à différentes températures et pendant différentes durées pour donner l'oxyde de magnésium, le composé recherché par ce travail.

5.2. Etape de la lixiviation :

La lixiviation de la dolomie dans l'acide sulfurique (H_2SO_4) est une réaction exothermique qui comporte le dégagement du dioxyde de carbone (CO_2), la formation du sulfate de calcium et de magnésium et de l'eau. L'ion magnésium (Mg^{2+}) et l'ion calcium (Ca^{2+}) de la dolomie déplacent individuellement l'ion hydrogène (H^+) dans l'acide sulfurique. Ceci est conforme à la règle selon laquelle le cation supérieur à (H^+) dans la série électrochimique déplace (H^+) au cours de la réaction chimique. La quantité d'ions sulfate (SO_4^{2-}) disponibles pour la liaison entre (Mg^{2+}) et (Ca^{2+}) augmente au fur et à mesure que la concentration de l'acide augmente. La liaison de (Mg^{2+}) et (Ca^{2+}) avec le (SO_4^{2-}) entraîne la rupture de la structure cristalline de la dolomie et ce processus est connu sous le nom de la dissolution. La quantité d'ions sulfate (SO_4^{2-}) présente dans la solution doit être augmentée pour accroître l'étendue de la dissolution de la dolomie ce qui peut être réalisé par l'augmentation de la concentration de l'acide H_2SO_4. Les mécanismes de réaction développés dans cette étude sont présentés dans les équations 5.1 à 5.7 **[Jose 22]**:

$$2H_2SO_4 \leftrightarrow 4H^+ + 2SO_4^{2-} \text{……} \textbf{(5.1)}$$

$$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + MgCO_3 \text{…….} \textbf{(5.2)}$$

$$CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-} \text{……..…} \textbf{(5.3)}$$

$$Ca^{2+} + X.H_2O + SO_4^{2-} \rightarrow CaSO_4.\ X.H_2O_{(s)} \text{……...} \textbf{(5.4)}$$

$$MgCO_3 \rightarrow Mg^{2+} + CO_3^{2-} \text{……} \textbf{(5.5)}$$

$$Mg^{2+} + X.H_2O + SO_4^{2-} \rightarrow MgSO_{4(aq)} + X.H_2O \text{…..} \textbf{(5.6)}$$

$$4H^+ + 2CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2\uparrow + 2H_2O \text{……..} \textbf{(5.7)}$$

L'efficacité de la réaction de lixiviation de la dolomie a été étudiée par suivie du taux de dissolution du magnésium (MDR) dans la solution de l'acide H_2SO_4 et qui a été défini et présenté dans le chapitre 4. Ce taux a été calculé selon la relation 4.4 pour chaque essai planifié dans le **tableau 4.3** du plan d'expériences. Les résultats du MDR pour les essais menés sont présentés dans le **tableau 5.1**. Il est évident que chacun des paramètres de lixiviation varié affecte significativement le taux de dissolution du magnésium, ce qui est en bonne cohérence avec de nombreux travaux de recherche antérieurs **[Yild 10, Li 13, Baba 14, Yuan 15, Alti 16, Pila 17]**. Le taux de dissolution (MDR) le plus faible (79.96 %) a été noté pour l'essai L1 (1M de concentration, 20 °C de température pendant 30 min et pour un rapport S/L= 1:4. Le MDR le plus élevé (97,26 %) a été enregistré après lixiviation dans une solution de H_2SO_4 (7M) sous une température égale à 65 °C pendant 1 h avec le même rapport S/L (essai L16), suivi de 95,93 % de MDR lorsque la dolomie a été lixiviée dans une solution de H_2SO_4 (5M) à 65 °C pendant 30 min, S/L=1:5 (essai L12). Les grandes valeurs du MDR montrent que la réaction entre la dolomie et l'acide sulfurique a été bien achevée. Cette constatation a été confirmée par la composition chimique des résidus obtenus dans les deux essais optimaux : L12 et L16 (voir **tableau 5.2**), qui ont montré un faible pourcentage de MgO non dissous pour ces deux essais. Considérant ces deux essais optimaux (L12 et L16), les résultats obtenus sont très proches, mais pour l'essai L16 une solution plus concentrée a été utilisée (7 M au lieu de 5 M pour L12) pendant un double temps de lixiviation (60 min au lieu de 30 min pour L12). Pour cette raison, l'essai L12 a été retenu pour la suite du travail. De plus, et compte tenu de la quantité d'impuretés subsistantes (principalement les oxydes Fe_2O_3 et SiO_2) dans les résidus et qui est moins importante dans le cas de l'essai L12, il en résulte que cet essai pourra conduire à un produit plus pur que ce de l'essai L16.

Tableau 5.1 : Magnésium dissous (% en masse) lors des essais de lixiviation planifiés.

Essai	Concentration (M)	Température (°C)	Rapport S/L	Temps (min)	MDR (%)
L1	1	20	1:4	30	79.96
L2	1	35	1:5	45	89.56
L3	1	50	1:6	60	89.09
L4	1	65	1:8	75	92.37
L5	3	20	1:5	60	91.66
L6	3	35	1:4	75	94.26
L7	3	50	1:8	30	91.90
L8	3	65	1:6	45	94.08
L9	5	20	1:6	75	91.87
L10	5	35	1:8	60	94.80
L11	5	50	1:4	45	93.69
L12	5	65	1:5	30	95.93
L13	7	20	1:8	45	90.07
L14	7	35	1:6	30	94.32
L15	7	50	1:5	75	94.73
L16	7	65	1:4	60	97.26

Tableau 5.2 : Composition chimique des résidus obtenus après les essais de lixiviation L12 et L16.

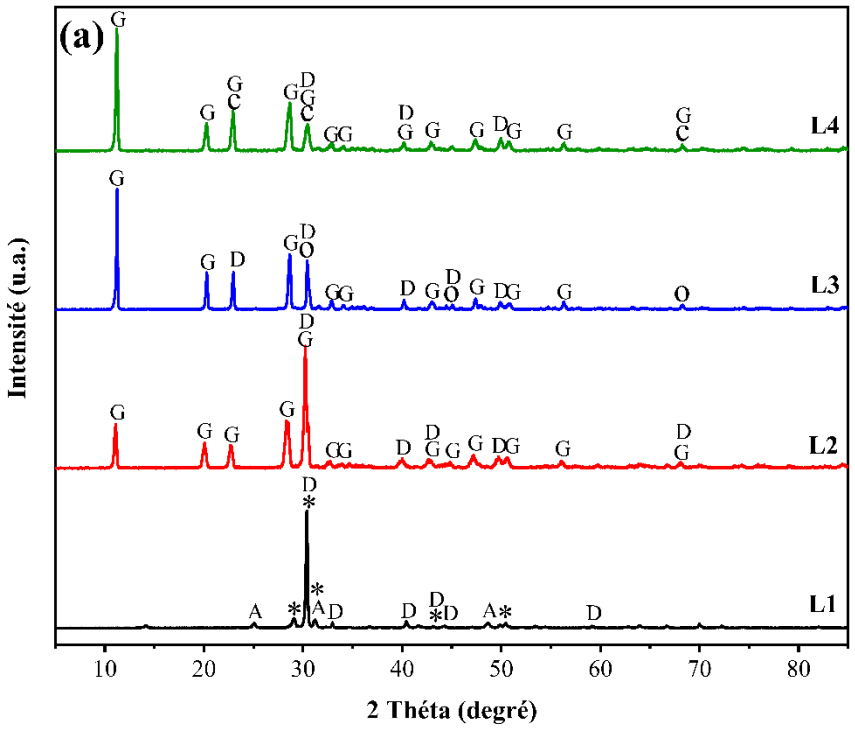
Essai	Composition (%)				
	CaO	**MgO**	**Fe_2O_3**	**SiO_2**	**SO_3**
L12	43.85	1.06	0.16	0.59	42.64
L16	49.40	0.88	0.066	0.4	46.78

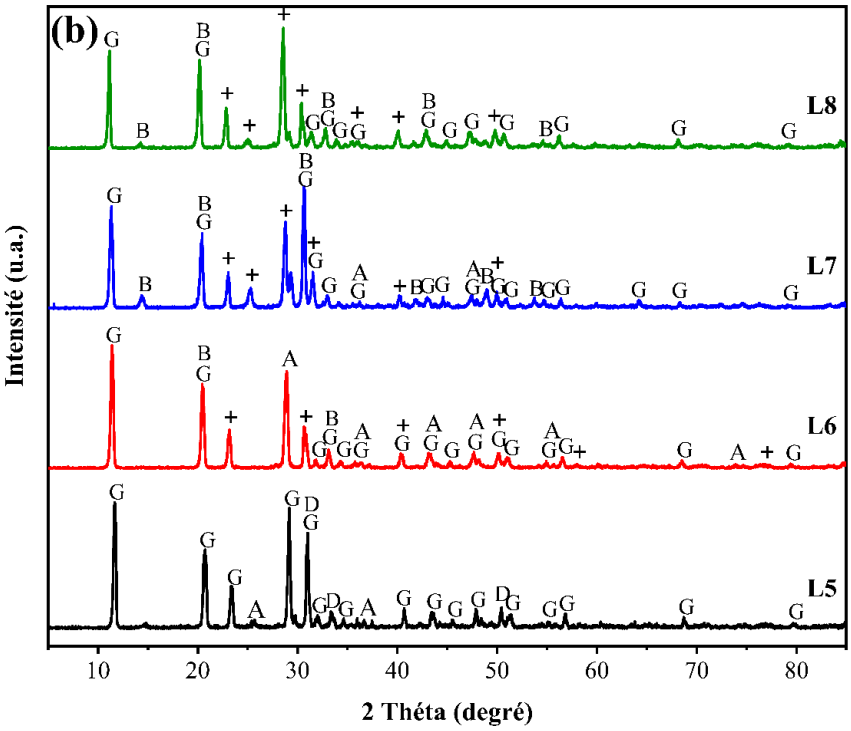
5.2.1. Caractérisation des résidus :

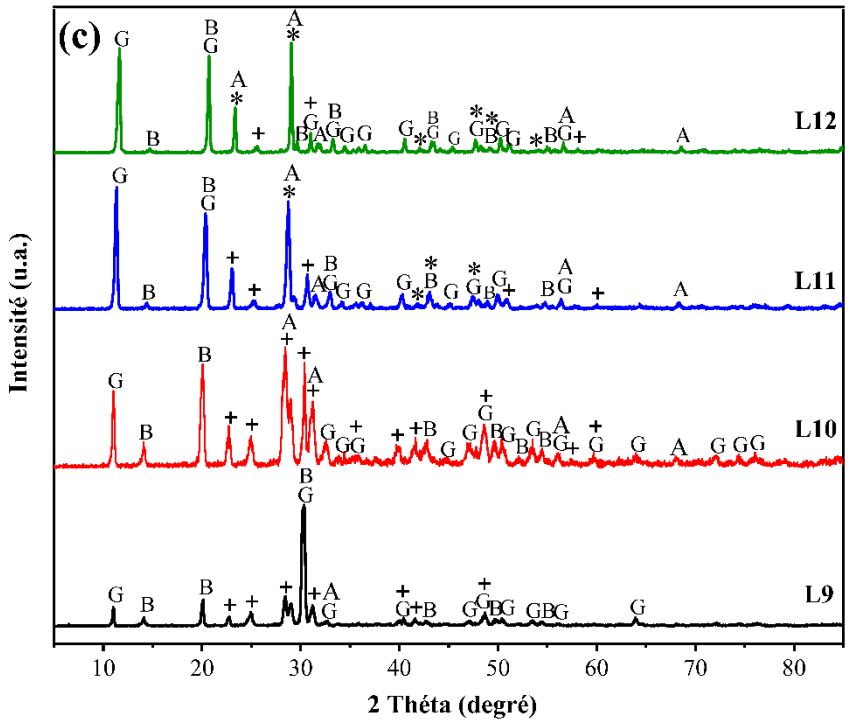
Des essais de diffraction des rayons X ont été menés sur les résidus obtenus après lixiviation et filtration des solutions de dissolution des divers essais effectués. Les spectres obtenus sont présentés dans la **figure 5.1**. Dans les essais L1 à L4, les produits solides de la réaction sont essentiellement : le sulfate de calcium formé par la réaction du Ca^{2+} provenant de

la dolomie et le (SO_4^{2-}) provenant de l'acide sulfurique (H_2SO_4) selon les réactions chimiques présentées précédemment, au début de ce chapitre **[Jose 22]**. Ce sulfate de calcium peut s'hydrater en présence de l'eau et donne du sulfate de calcium partiellement ou totalement hydraté (Semi hydrate $CaSO_4.1/2H_2O$ ou Gypse- $CaSO_4.2H_2O$). Pour ces essais, caractérisés par la faible concentration de l'acide (1M), la dissolution n'est pas complète ce qui met évidents, sur les spectres DRX, les pics de la calcite et de la dolomite pas encore dissoutes.

Pour la série des essais L5 à L16, les concentrations utilisées (≥3M) sont très favorables pour dissoudre complètement les carbonates (dolomite, carbonate de calcium) ce qui fait disparaitre leurs pics des spectres DRX enregistrés. Il ne reste dans les résidus que les sulfates de calcium sous leurs différents degrés d'hydratation (di-hydrate, semi hydrate ou anhydre).




(b)
L8
L7
L6
L5
Intensité (u.a.)
2 Théta (degré)


(c)
L12
L11
L10
L9
Intensité (u.a.)
2 Théta (degré)

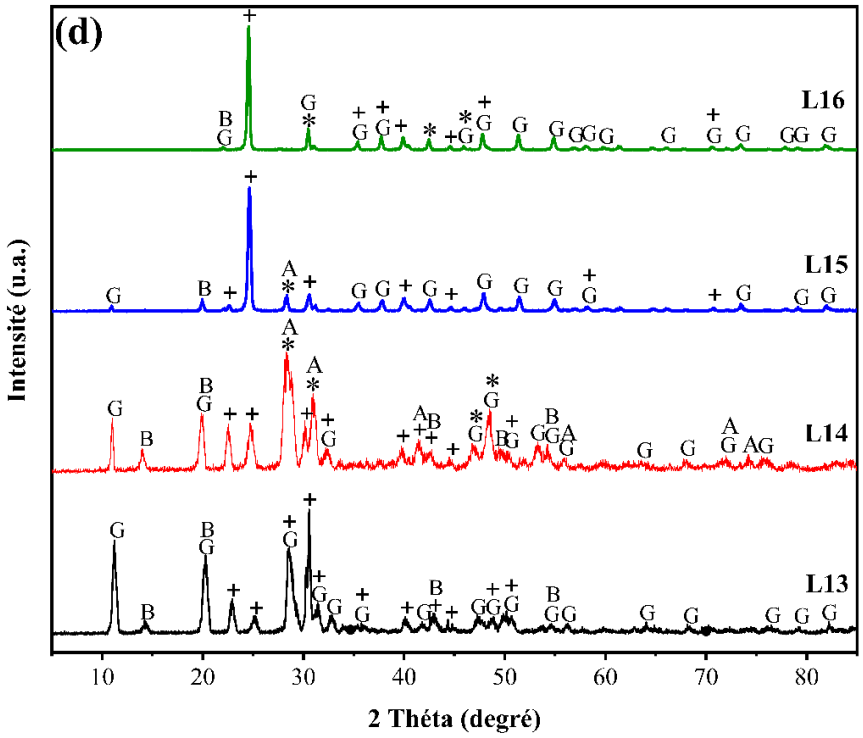


Figure 5.1: Spectres DRX des résidus obtenus après lixiviation: G : Gypse, * : Sulfate de calcium, A : Anhydrite, + : sulfate de calcium hydraté, B : bassanite (semi-hydrate), D : Dolomite, O : Carbonate de calcium.

Le rapport signal sur bruit (S/N) déduit d'après l'approche de Taguchi donnant la simulation de l'influence des conditions d'essai expérimentales étudiées sur le processus, est illustré dans la **figure 5.2**. On peut voir, clairement, que c'est la température de réaction qui a montré la valeur de rapport (S/N) la plus élevée, suggérant que la température de réaction est la condition la plus influente, suivie de la concentration de l'acide H_2SO_4, du temps et enfin du rapport solide sur liquide (S/L). Les contributions des conditions de lixiviation ont été calculées par l'approche de Taguchi et selon les valeurs de MDR mentionnées dans le **tableau 5.1**. Les contributions de ces conditions ont été quantifiées et sont présentées comme suit :

- **Température** : 58,02 %
- **Concentration de l'acide** : 38,16 %
- **Temps** : 1,2 %
- **Rapport S/L** : 0,88 %

Ce classement met en évidence l'influence majeure de la température et de la concentration de l'acide qui ensembles ont un effet sur le processus de dissolution qui dépasse 96 % avec la prédominance de l'effet de la température (58 %). Cependant, le temps de réaction

et le rapport S/L ont un impact presque négligeable devant la température et la concentration. Cette analyse permet d'optimiser le processus de lixiviation en se focalisant principalement sur la température et la concentration de l'acide afin d'augmenter le rendement et la qualité du produit final.

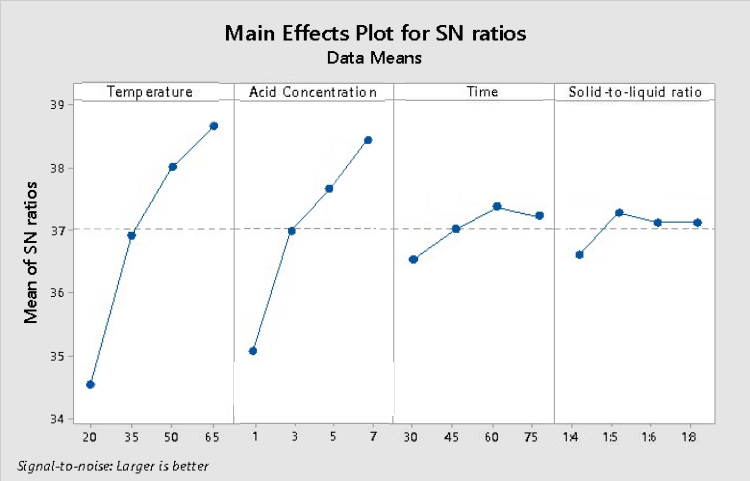


Figure 5.2: Rapports S/N pour les différentes conditions étudiées : température, concentration, temps et rapport S/L.

Selon le plan d'expériences adopté et pour mieux voir simultanément l'effet de certains paramètres de la lixiviation, nous avons représenté les résultats du taux de MDR sous forme de cartographie pour la température, la concentration et le temps de lixiviation. Ces figures, nous permettent de visualiser et de comprendre l'impact relatif de chaque paramètre et leur interaction sur le taux de dissolution du magnésium (MDR).

Dans la **figure 5.3-a**, on observe l'effet combiné de la concentration de l'acide et du temps de lixiviation sur le taux de dissolution du magnésium. Bien que des concentrations d'acide plus élevées soient favorables, cela implique qu'à mesure que la concentration de l'acide augmente, la force de l'agent de dissolution qui peut réagir efficacement avec les molécules de la dolomite augmente, également, entraînant, ainsi, une dissolution accrue de la dolomie. Pour le temps de lixiviation, il ne montre pas une corrélation aussi forte, ce qui est en accord avec les contributions trouvées dans la section précédente. Les meilleures dissolutions ne sont pas forcément obtenues avec des temps plus longs, ce qui suggère qu'au-delà d'un certain temps seuil, un temps supplémentaire n'améliore pas de manière significative les valeurs du MDR.

Dans la **figure 5.3-b**, On voit que la température présente un effet plus prononcé sur le taux de dissolution du magnésium par rapport au temps de lixiviation. Nous notons également que des températures plus élevées permettent une meilleure récupération, cela s'explique par le fait

que la température aide les molécules réactives à acquérir suffisamment d'énergie cinétique pour qu'une collision efficace se produise, et qu'une augmentation de la température aide à augmenter l'énergie cinétique de l'agent de dissolution, augmentant ainsi son activité dans la dissolution de la dolomite **[Jose 22]**. La durée de lixiviation semble avoir une influence positive mais moins significative que la température et la concentration en acide. Cette observation confirme l'importance de la température en tant que paramètre clé et fondamental du processus de lixiviation, comme nous l'avons déjà constaté dans la section précédente.

Dans la **figure 5.3-c**, on observe que la meilleure dissolution du magnésium est obtenue à des niveaux élevés de concentration d'acide et de température. La zone sombre en haut à droite de la carte indique des valeurs de MDR supérieures à 96 %. Cela signifie que les conditions de haute température et de forte concentration d'acide sont optimales pour maximiser la dissolution du magnésium.

Par conséquence, nous concluons que le meilleur résultat peut être obtenu avec une concentration et une température élevée **[Are 21, Fara 22]** et qu'en ce qui concerne le temps, le meilleur résultat n'est pas nécessairement obtenu avec de longues durées. Ces résultats sont en parfait accord avec les recherches de Joseph I.A. et al. **[Jose 22]**, qui ont démontré que l'interaction entre la concentration d'acide et la température, ainsi que l'interaction de ces deux derniers et le temps de dissolution, améliorent positivement l'efficacité du processus de dissolution.

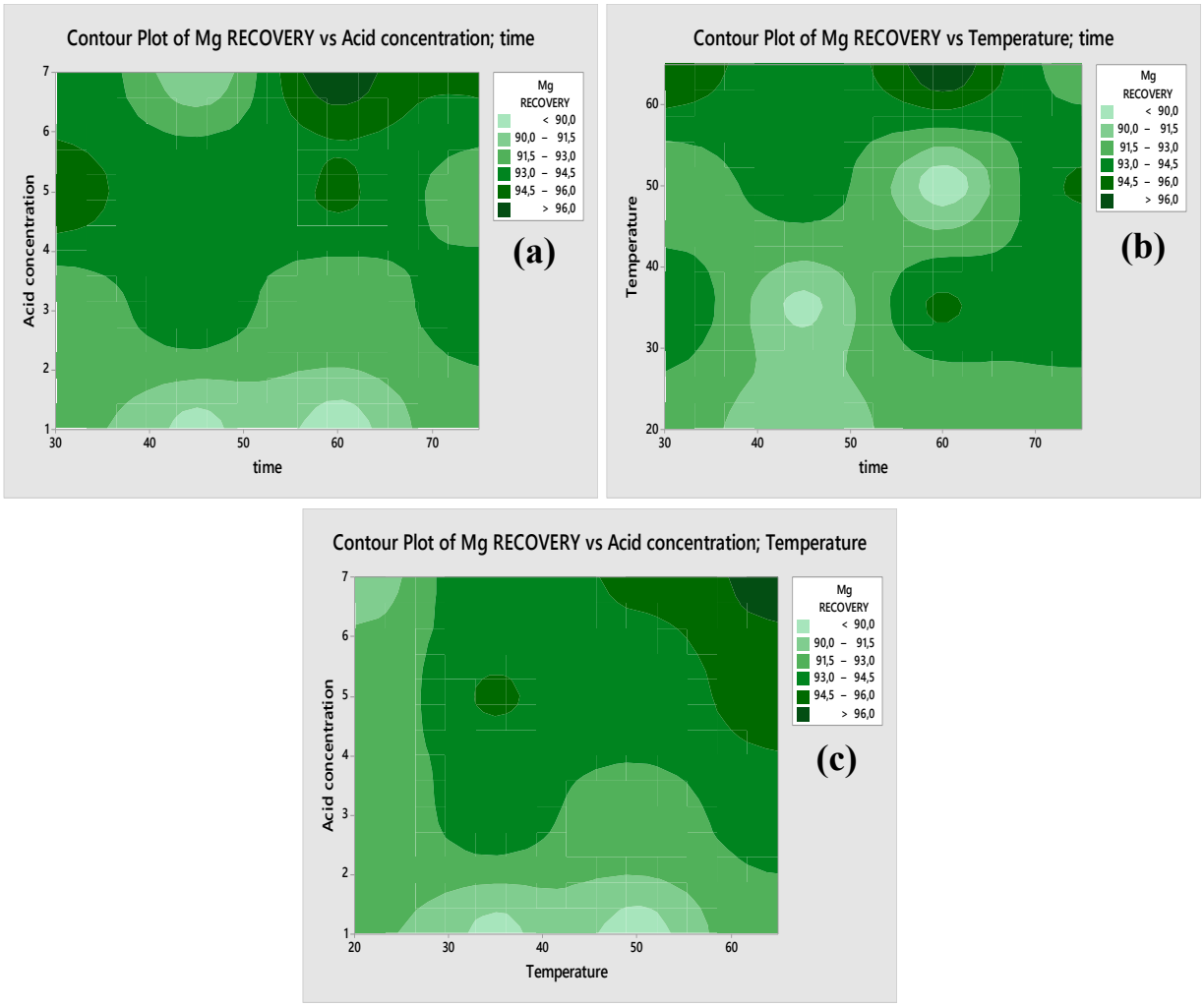


Figure 5.3 : Cartographie d'influence de la température, la concentration et le temps de lixiviation sur la dissolution du magnésium.

Dans notre étude, et après la réalisation des essais expérimentaux, les valeurs de MDR obtenus ont été fournies au logiciel pour les traiter statistiquement en utilisant l'analyse de variance (ANOVA). En effet, en fonction des valeurs de R^2, le R^2 ajusté, et le R^2 prédit trouvée, on peut conclure l'efficacité de ce processus où les valeurs R^2 sont proches de 1 est préféré. Dans le cas de notre étude, les valeurs 0.9927, 0.9633, et 0.7910 correspondent au R^2, le R^2 ajusté, et le R^2 prédit respectivement. Le rendement de dissolution prédit de la dolomie dans l'acide sulfurique obtenu à partir du logiciel est bien plus proche des valeurs expérimentales réelles. Le graphique des valeurs prédites par rapport aux valeurs réelles présentées dans la **figure 5.4** montre que la plupart des efficacités de dissolution se situent entre 60 % et 90 %, et qui peuvent être facilement améliorées, tandis que seules quelques-unes sont inférieures à la valeur limite.

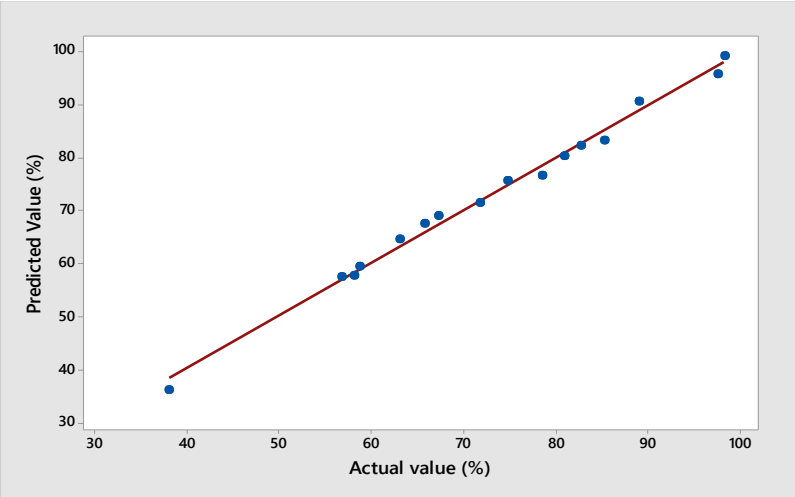


Figure 5.4 : Efficacité de la dissolution prédite par rapport à l'efficacité de la dissolution mesurée expérimentalement de la dolomie dans l'acide sulfurique.

5.2.2. Étude de la cinétique de dissolution de la dolomie dans l'acide sulfurique à l'aide du modèle Taguchi :

Afin d'étudier la cinétique de la réaction de lixiviation, des essais expérimentaux complémentaires ont été réalisés en suivant l'évolution du volume de CO_2 libéré au cours de la réaction. Pour les températures de lixiviation T = 20, 35, 50, 65 et 80°C et la concentration en acide (5 M), l'expérience a été poursuite jusqu'à ce que la réaction soit complètement achevée, c'est-à-dire le stade de la saturation en CO_2 libéré soit atteint. Dans tous les tests, le rapport S/L a été maintenu constant et égal à 1:5. La quantité de CO_2 dégagée a été calculée comme suit :

$$CO_2(\%) = \frac{n \times MCO_2}{m \times X} \times 100 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (\mathbf{5.8})$$

où:

n: nombre de moles de CO_2 recueilli dans le réservoir cylindrique (figure 3.8) donné par :

$$n = \frac{V_g}{22400} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (\mathbf{5.9})$$

Vg: Volume occupé par le gaz.

M CO_2: masse molaire du CO_2 (g/mol)

m: Masse de l'échantillon utilisé dans l'essai (g)

X: Quantité de CO_2 de départ, dans la dolomie (%).

5.2.2.1. Effet de la température sur le taux du magnésium dissous

La figure 5.5 montre le volume de CO_2 libéré au cours du temps pour différentes températures (T= 20, 35, 50, 65 et 80 °C) et pour une concentration de 5 M et un rapport S/L 1 :5. Les courbes présentées indiquent que la dissolution de la dolomie évolue avec le temps et atteint un plateau après une durée qui dépend sensiblement de la température. Par exemple, la dissolution complète de la dolomie (~100 % du CO_2 libéré) a été achevée après 40 min à 50 °C et après seulement 15 min à 65 °C. La température de lixiviation accélère la cinétique de la réaction, c'est-à-dire que le même taux de dissolution obtenu à une température et un temps définis pourra être atteint à une température plus élevée pendant un temps plus court. En fait, les températures basses conduisent à des viscosités élevées de la solution de lixiviation et donc diminuent la mobilité des ions réactifs. Par voie de conséquence, des efficacités de réaction plus faibles étaient attendues **[Mine 95, Rash 05]**. Les températures élevées conduisent à des viscosités plus faibles ce qui induit une augmentation de l'efficacité de l'acide H_2SO_4. Ainsi, un taux de lixiviation plus élevé a pu être enregistré. D'après les résultats obtenus, on peut conclure que les conditions optimales favorisant une dissolution proche de 100 %, sont : une température de 65 °C et une période de 15 min, la concentration d'acide (5 M) et le rapport solide/liquide (1:5) étant fixés au préalable. Le résultat de la dissolution trouvé ici (99.4%) est en accord avec les résultats de Baba et al. **[Baba 14]** qui ont pu atteindre 99,3% d'efficacité de dissolution de la dolomie dans l'acide chlorhydrique à 80 °C et 2 M de concentration d'acide.

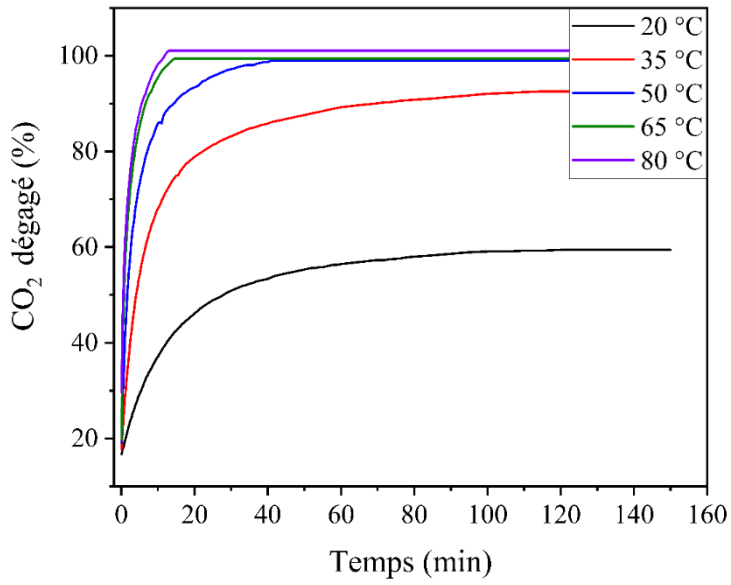


Figure 5.5 : Effet de la température sur le taux du CO_2 dégagé.

5.2.2.2. Cinétique de la dissolution : modèle du "shrinking core" :

Le modèle de shrinking Core (SCM), généralement utilisé pour étudier le comportement cinétique des particules sphériques réactionnelles dans un milieu liquide, a été utilisé dans ce travail. La particule de la dolomie est supposée, par hypothèse, de forme sphérique, tandis que l'agent chimique de dissolution (H_2SO_4) utilisé est en phase liquide **[Jose 22]**. Le mécanisme de réaction de la SCM se présente en trois modèles : contrôle de la diffusion du film, contrôle de la diffusion à travers la couche de cendres et finalement le contrôle de la réaction chimique superficielle. Les réactions chimiques superficielles sont dominantes lorsque la réaction du fluide réactif avec un solide à la surface de réaction est l'étape la plus lente (5.10), La diffusion à travers la couche de cendres est principale lorsque la diffusion et la pénétration du fluide réactif à travers la couche de cendres jusqu'à la surface du noyau qui n'a pas réagi sont les étapes les plus lentes (5.11), la diffusion de film est dominante lorsque la diffusion du fluide réactif à travers le film entourant la particule jusqu'à la surface du solide est l'étape la plus lente (5.12). Les équations mathématiques de chacun de ces modèles sont présentées ci-dessous **[Leve 99, Seo 18]** :

- Réaction chimique superficielle.

$$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = K_1 t \text{.....} \textbf{(5.10)}$$

- Diffusion à travers la couche de cendres

$$1 - 3(1 - X)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X) = K_2 t \text{.....} \textbf{(5.11)}$$

- Diffusion de film

$$1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{\frac{2}{3}} = K_3 t \text{.....} \textbf{(5.12)}$$

Où, K_1, K_2, et K_3 sont les constantes de vitesse de réaction apparentes.

Pour la détermination du modèle cinétique, les données issues de la **figure 5.4** sont ensuite soumises aux trois modèles de la SCM décrits dans les équations précédentes et les courbes obtenues sont présentées dans les figures 5.6, 5.7, 5.8, respectivement.

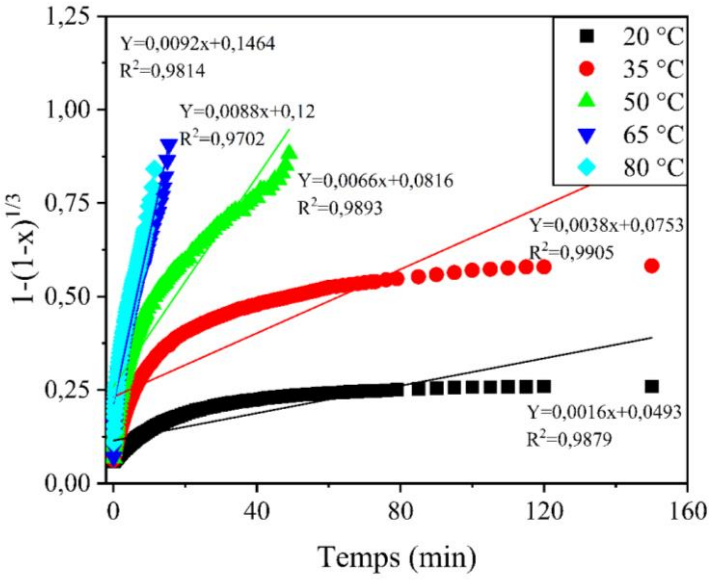


Figure 5.6 : Données de lixiviation du magnésium adaptées au modèle réaction chimique superficielle pour l'effet de la température.

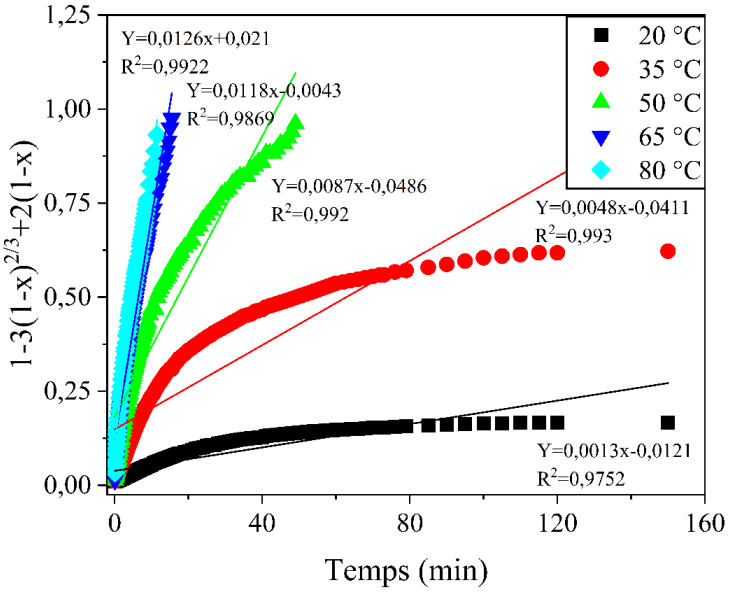


Figure 5.7: Données de lixiviation du magnésium adaptées au modèle diffusion à travers la couche de cendres pour l'effet de la température.

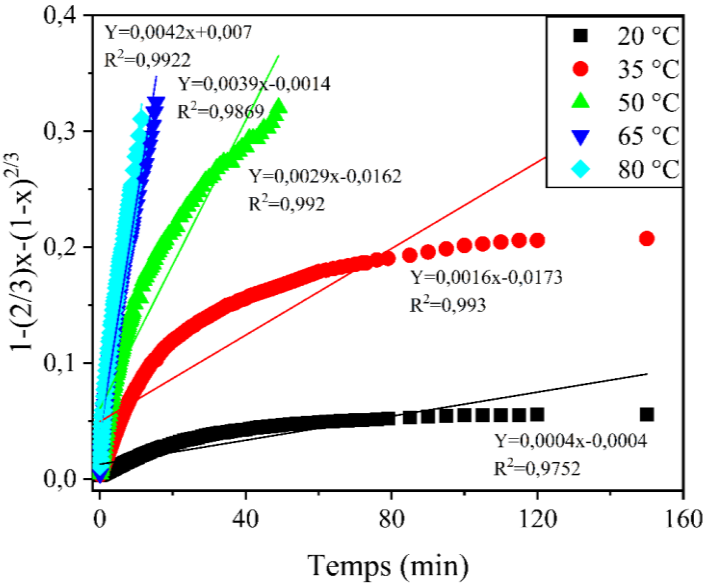


Figure 5.8: Données de lixiviation du magnésium adaptées au modèle diffusion de film pour l'effet de la température.

L'examen des modèles est basé sur la valeur la plus élevée du coefficient de détermination (R^2). Le coefficient R^2 est plus important dans le modèle de la diffusion à travers la couche de cendres et la diffusion de film (R^2_{moyen} = 0.98786) que dans celui de la réaction chimique superficielle (R^2_{moyen} = 0.98386). Par conséquent, la cinétique de l'extraction du magnésium de la dolomie à l'aide de l'acide sulfurique est contrôlée par une technique SCM dominée par la diffusion jusqu'à ce que la température augmente jusqu'à 80 °C. Donc, le contrôle par la diffusion du film et à travers la couche de cendres semble être les mécanismes dominants. Ce résultat est en bon accord avec celui de Baba et al. **[Baba 14]** qui affirme que la réaction entre la dolomie et l'acide chlorhydrique est contrôlée par la diffusion de film. En revanche, Are et al. **[Are 21]** ont rapporté que la réaction entre la dolomie et l'acide nitrique est contrôlée par la diffusion de la couche de cendres.

5.2.2.3. Énergie d'activation de la réaction entre la dolomie et l'acide sulfurique (H_2SO_4)

Les constantes de vitesse de réaction apparentes présentées dans les équations (5.10, 5.11, 5.12) peuvent être exprimées sous la forme d'une équation d'Arrhenius (eq. 5.13) qui présente une expression mathématique utilisée pour évaluer la quantité d'énergie (énergie d'activation) nécessaire pour qu'une réaction chimique se produise :

$$K = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \text{.....} \textbf{(5.13)}$$

$$lnK = lnA - (\frac{E_a}{RT})\text{.....}\textbf{(5.14)}$$

Où : E est l'énergie d'activation (J. mol^{-1}), R est la constante universelle des gaz (8,314 J. $K^{-1}.mol^{-1}$) et T est la température de réaction (K), A est le facteur de fréquence. Cette équation est similaire à l'équation de la ligne droite : Y = mx + C. Donc la courbe de lnK en fonction de 1/T présentée dans la **figure 5.9** donne lieu à une pente égale à E_a/R. Par conséquent, l'énergie d'activation (E_a) a été déterminée à partir de cette équation. Le **tableau 5.3** montre les valeurs tirées des courbes de la pente et de l'intersection.

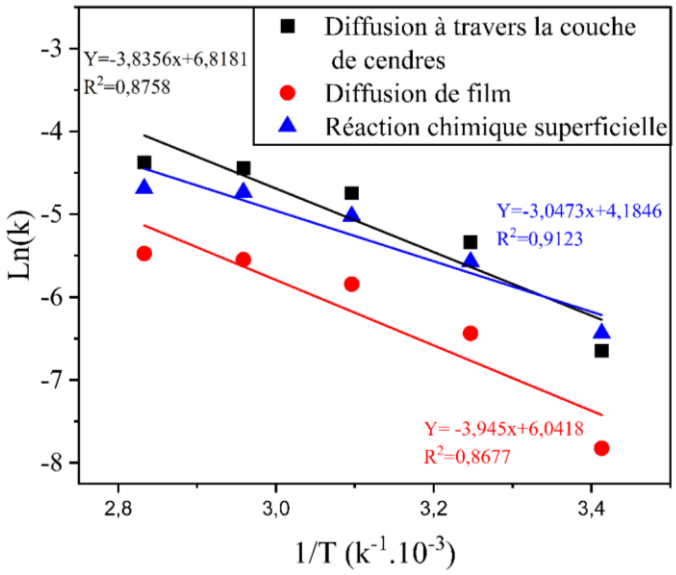


Figure 5.9 : Courbes de la cinétique de lixiviation de la dolomie.

Tableau 5.3 : Valeurs de la pente et de l'intersection des courbes pour chaque modèle :

Diffusion de film	Intersection	6,04181
	Pente	-3,94499
Diffusion à travers la couche de cendres	Intersection	6,81807
	Pente	-3,83563
Réaction chimique superficielle	Intersection	4,18465
	Pente	-3,04725

Les énergies d'activation calculées pour chaque mécanisme de réaction sont les suivantes :

- Diffusion de film : E_a = 32,8 kJ.mol^{-1}
- Diffusion dans la couche de cendres : E_a = 31,89 kJ.mol^{-1}
- Réaction chimique de surface : E_a = 25,33 kJ.mol^{-1}

L'énergie d'activation trouvée dans notre étude est comprise entre 31,89 et 32,8 kJ/mol. Elle est proche des valeurs trouvées par Pultar et al. **[Pult 19]**, qui varient de 30 à 57 kJ/mol pour la dissolution de la dolomie dans l'acide nitrique. Cependant, elle est un peu différente des valeurs rapportées par Joseph et al. **[Jose 22]**, soit 27,5 kJ/mol pour la dissolution de la dolomie dans l'acide sulfurique. Elle diffère, également, de celle trouvée par Are et al. **[Are 21]**, qui est de 26,605 kJ/mol pour l'agent de dissolution l'acide nitrique et de celle trouvée par Baba et al. **[Baba 14]**, qui ont rapporté une énergie d'activation plus faible (20,77 $kJ.mol^{-1}$) pour l'acide chlorhydrique.

5.3. Etape de la précipitation :

La solution de lixiviation préalablement préparée selon les conditions de lixiviation optimales c'est-à-dire celles de l'essai L12 (concentration 5 M, température 65 °C, temps 15 min, et rapport 1:5) a été utilisée dans la deuxième étape dite de la précipitation. La composition élémentaire de la solution de lixiviation préparée, réalisée par l'analyse de la spectroscopie d'absorption atomique (SAA), est présentée dans le **tableau 5.4**. Il est parfaitement clair que le constituant principal est le magnésium avec une concentration égale à 22356 mg/L. Avec celui-ci certaines impuretés persistent mais en faibles concentrations (Ca, Fe, et Al). La concentration élevée du magnésium indique qu'il est le principal composant soluble dans la solution de lixiviation. De plus, le calcium est présent mais avec une concentration beaucoup plus faible que le magnésium. Cela prouve que, le calcium est insoluble dans la solution d'acide sulfurique utilisé et se trouve sous la forme solide. Le fer et l'aluminium se trouvent avec de faibles concentrations, alors que la concentration du silicium est extrêmement faible (< 5 mg/L), ce qui prouve qu'il est pratiquement insoluble dans les conditions utilisées. Le silicium est présent sous une forme très stable et résistante à la lixiviation, comme le quartz ou autre silicate.

Tableau 5.4 : Résultats de l'analyse de la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) de la solution de lixiviation utilisée dans l'étape de la précipitation.

Elément	Mg	Ca	Fe	Al	Si
Taux (mg/L)	22356	298.7	13.84	7.048	< 5

Dans l'étape de la précipitation, trois différentes bases ont été utilisées (NaOH, KOH et NH_4OH). Pour sélectionner la meilleure d'entre elles, le taux de récupération du magnésium précipité (RP) a été calculé pour chaque base. Les résultats obtenus présentés dans le **tableau 5.5** ont montré que le taux (RP) le plus élevé a été obtenue par la base KOH (67,41 %), suivi

par les deux autres bases, NH_4OH et NaOH, ayant presque les mêmes valeurs du taux RP (60,96 % et 60,42 %).

La base KOH et par rapport aux deux autres bases est considérée comme une base très forte et son efficacité est due à sa forte alcalinité, car avec celle-ci il a été pratiquement facile d'augmenter très efficacement le pH de la solution aux valeurs désirées. Cette base, a également, favorisé la formation des précipités de magnésium davantage stables et plus facilement récupérables. Par conséquent, le NaOH et le NH_4OH, bien que moins efficaces, peuvent être utilisées lorsque des alternatives au KOH sont nécessaires en fonction des conditions spécifiques du processus ou des considérations économiques.

Tableau 5.5 : Taux de récupération du magnésium précipité pour les trois bases utilisées.

Base	**KOH**	**NaOH**	**NH_4OH**
PR (%)	67.41	60.42	60.96

Par la suite, et pour la meilleure base (KOH), l'effet de la température et du rapport OH^-/Mg^{2+} sur la récupération du magnésium a été étudié par l'approche de Taguchi et les résultats ont été répertoriés dans le **tableau 5.6**. Théoriquement, pour former une mole de $Mg(OH)_2$, il faudra associer à chaque mole de Mg^{2+} deux moles de OH^- ce qui concorde avec un rapport molaire OH^-/Mg^{2+} égal à 2 .

Tableau 5.6 : Rendement de récupération (RP) en % de magnésium par précipitation sous différentes températures et rapports OH^-/Mg^{2+}.

Test	Conditions		PR (%)
	Température (°C)	OH^-/Mg^{2+} ratio	
P1	20	8	53.05
P2	20	9.5	84.29
P3	20	10.5	100
P4	20	12	100
P5	35	8	52.89
P6	35	9.5	78.28
P7	35	10.5	100
P8	35	12	100
P9	50	8	53.51
P10	50	9.5	90.91
P11	50	10.5	100
P12	50	12	100
P13	65	8	53.03
P14	65	9.5	92.21
P15	65	10.5	100
P16	65	12	100

De plus, expérimentalement, il a été observé que la précipitation des particules de $Mg(OH)_2$ ne prenne naissance que lorsque le rapport OH^-/Mg^{2+} atteint la valeur 8 correspondant au pH~9 mesuré. La sursaturation en espèces OH^- était expérimentalement nécessaire et a permis la formation d'amas de très faible taille (r_0) qui ont grandi pour former un noyau critique ($r>r_0$). Puis le cristal grossit progressivement en un plus gros ($r>>r_0$) **[Yuan 15]**. Un autre effet découle du fait qu'une augmentation du rapport OH^-/Mg^{2+} entraîne une augmentation de la valeur du pH, rendant les particules de $Mg(OH)_2$ précipitées plus stables **[Pila 17]**.

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 \text{…….} \textbf{(5.15)}$$

Avec l'augmentation du rapport OH^-/Mg^{2+}, une augmentation significative des valeurs de RP a été enregistrée et ce quelle que soit la température. La récupération complète (RP=100 %) n'a pu être obtenue qu'à partir du rapport OH^-/Mg^{2+} égal à 10,5. Pour les rapports OH^-/Mg^{2+} inférieurs à 10,5, aucun changement significatif n'a été noté si la température change. D'après l'approche de Taguchi, la contribution de OH^-/Mg^{2+} au résultat de précipitation (99,42 %) s'est révélée nettement plus significative que la contribution de la température (0,58 %).

5.3.1. Purification des précipités obtenus par la base KOH :

Afin d'améliorer la pureté des précipités en magnésium, une étape de purification supplémentaire a été conduite en vue d'éliminer l'hydroxyde de fer (III) ($Fe(OH)_3$) à l'aide de la base KOH selon un protocole simple. Tout d'abord, la base KOH a été ajoutée lentement à la solution riche en magnésium jusqu'à ce que la valeur du pH se situe entre 4,5 et 5,5 auquel les particules de $Fe(OH)_3$ se forment et peuvent être séparées de la solution par filtration (**figure 5.10**).

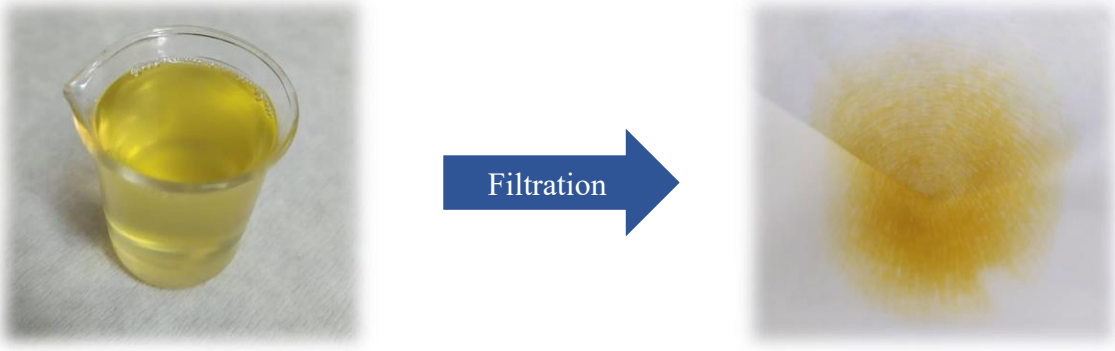


Figure 5.10: Etape de purification des précipités.

Après cela, la solution de la base KOH restante a été ajoutée complètement à la solution riche en magnésium pour former des particules de $Mg(OH)_2$ qui ont été, ensuite, filtrées, lavées par l'eau pure chaude et séchées à 80 °C pendant 24 heures. Le **tableau 5.7** montre la composition chimique des précipités avant et après purification, pour les conditions suivantes : T = 50 °C, OH^-/Mg^{2+} = 10.5 (essai P11). D'après ce tableau, on remarque que l'hydroxyde de fer (III) a été efficacement réduit de 0.17 à 0.01 % et que le taux de magnésium a été sensiblement amélioré. Cette procédure de purification présentée ici a été adoptée pour tous les essais de précipitation ultérieure.

Tableau 5.7 : Composition chimique des précipités de l'essai P11 avant et après purification.

	Mg	**Fe**	**K**	**Ca**
Avant purification	99,25	0,17	0,30	0,28
Après purification	99,45	0,01	0,15	0,47

A la conclusion des différentes optimisations effectuées pour les deux premières étapes de synthèse (lixiviation, précipitation), on peut conclure que les conditions optimales de production de l'hydroxyde de magnésium à partir de la dolomie algérienne sont les suivantes :

A- Conditions de dissolution de la dolomie dans l'acide sulfurique :

1. Température : 65 °C
2. Concentration : 5 M
3. Temps : 15 min
4. Rapport solide/liquide : 1:5

B- Conditions de précipitation de l'hydroxyde de magnésium :

1. Rapport OH^-/Mg^{2+} : 10.5
2. Température : 50 °C.

A la fin du processus de synthèse dans les conditions citées ci-dessus, le produit synthétisé a montré la composition chimique présentée dans le **tableau 5.8** et qui a été mesurée par FRX.

Tableau 5.8: Composition chimique du MgO après purification.

Composant	**MgO**	**Fe_2O_3**	**K_2O**	**CaO**
Masse (%)	99,45	0,01	0,15	0,39

5.3.2. Comportement thermique des précipités :

Le comportement thermique du précipité purifié a été suivi par des analyses DSC/TG et les courbes obtenues sont présentées dans la **figure 5.11**. On note une perte de masse totale d'environ 31,3 %, composée de deux parties distinctes. La première d'environ 2 %, ayant lieu entre la température ambiante et 200 °C, est attribuée à la libération de l'eau adsorbée. La deuxième qui est plus importante, d'environ 29,3%, apparait simultanément avec un événement endothermique important prenant son maximum à T=400 °C. Cette importante perte de masse est causée par la décomposition du $Mg(OH)_2$ en MgO et H_2O selon l'équation 5.16. Cette transformation suggère une perte de masse théorique d'environ 31 % ce qui est en bon accord avec celle enregistrée par l'essai ATG et avec plusieurs travaux de recherche antérieurs **[Alva 00, Li 13]**. Nous notons, également, que la déshydroxylation se poursuit au-delà de la température 400 °C mais très lentement **[Li 10, Mant 14, Dong 17]**.

$$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O \text{ …….. } \textbf{(5.16)}$$

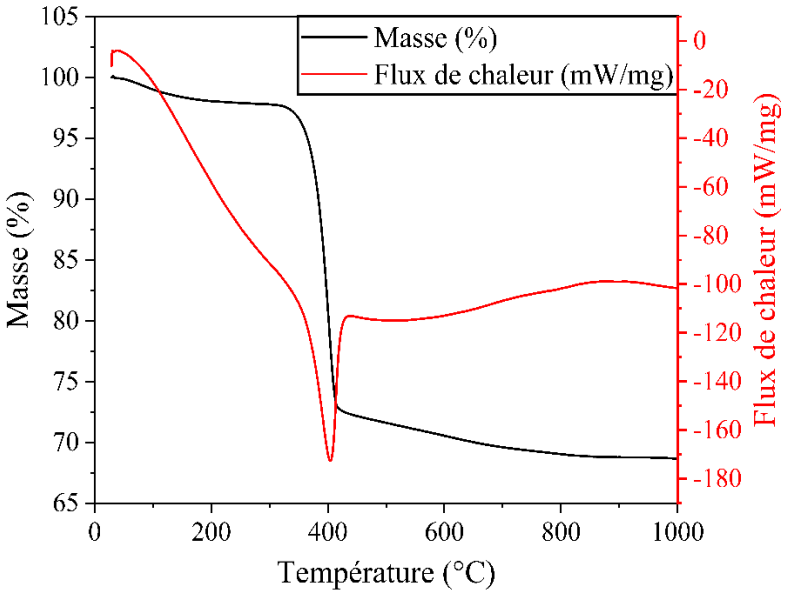


Figure 5.11: Courbes TG-DSC du $Mg(OH)_2$ précipité et purifié par KOH.

5.3.3. DRX des précipités calcinés à différentes températures pendant différents temps :

Les précipités obtenus par les différentes bases ont été calcinés à différentes températures (400, 600 et 800 °C), pendant différentes durées (2, 4, et 6 h). Après cela, ils ont été soumis à des essais de diffraction des rayons X et les résultats obtenus sont présentés dans les figures 5.12 à 5.18. On observe que les spectres DRX des échantillons avant calcination obtenus via l'ajout de différentes bases correspondent bien à l'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$) (JCPDS 00-007-0239) **[Yu 04, Yang 08, Alav 10, Sabe 16, Alt 19]**. Après calcination à 400 °C, l'intensité des pics du $Mg(OH)_2$diminue. En revanche, on note l'apparition des pics du MgO (JCPDS 01-089-7746). Ces derniers deviennent de plus en plus évidents lorsque la température de calcination augmente et on peut révéler la disparition totale des pics du $Mg(OH)_2$ à 800 °C **[Alti 19]**.

Pour mettre en évidence l'effet de la durée de calcination sur la structure développée, nous avons regroupé sur les **figures 5.19-5.21**, les spectres DRX des différents précipités obtenus par KOH durant différentes durées et différentes températures de calcination (400,600 et 800 °C). D'après ces figures, il s'avère que la variation de la durée de calcination entre 2 et 6 heures n'affecte pas de façon significative la nature des phases formées ce qui suggère que le temps de 2 heures est largement suffisant pour faire calciner les précipités.

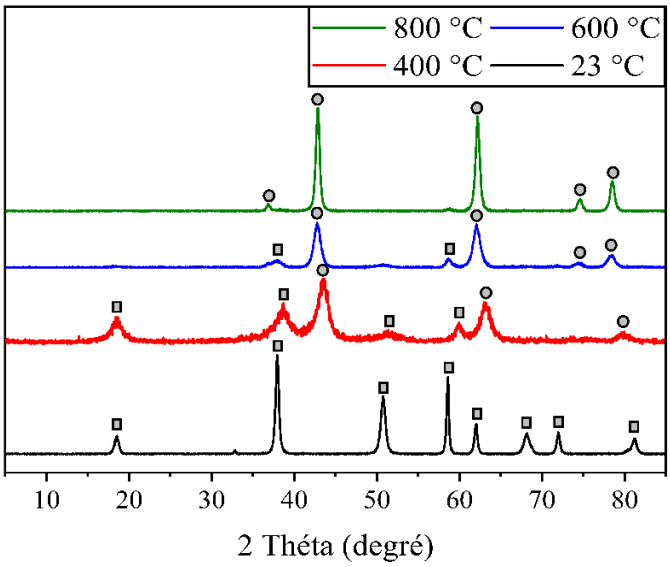


Figure 5.12: Spectres de DRX du précipité obtenu par KOH et calciné à différentes températures pendant 2 heures, (▫) $Mg(OH)_2$, (∘) MgO.

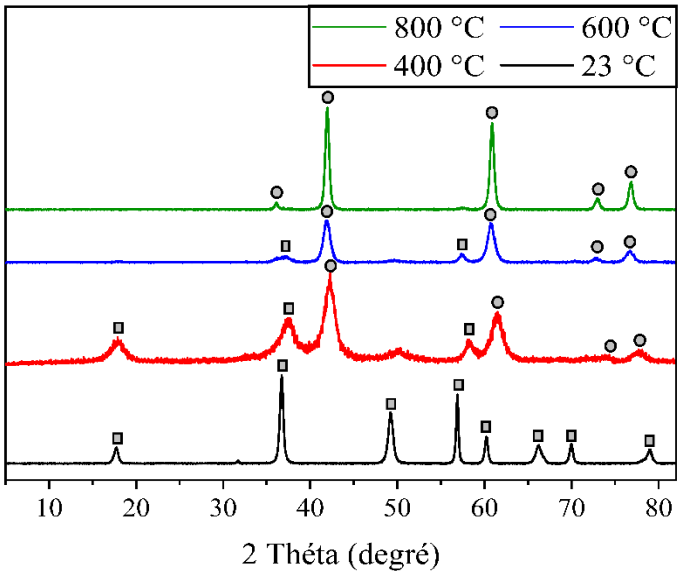


Figure 5.13 : Spectres de DRX du précipité obtenu par NaOH et calciné à différentes températures pendant 2 heures, (▫) $Mg(OH)_2$, (∘) MgO.

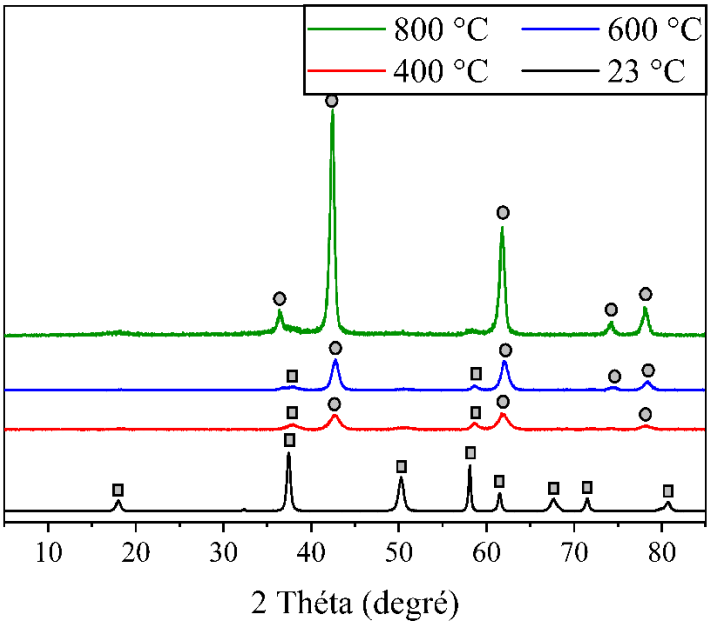


Figure 5.14 : Spectres de DRX d'MgO obtenu par KOH calciné à différentes températures pendant 4 heures, (▫) $Mg(OH)_2$, (∘) MgO.

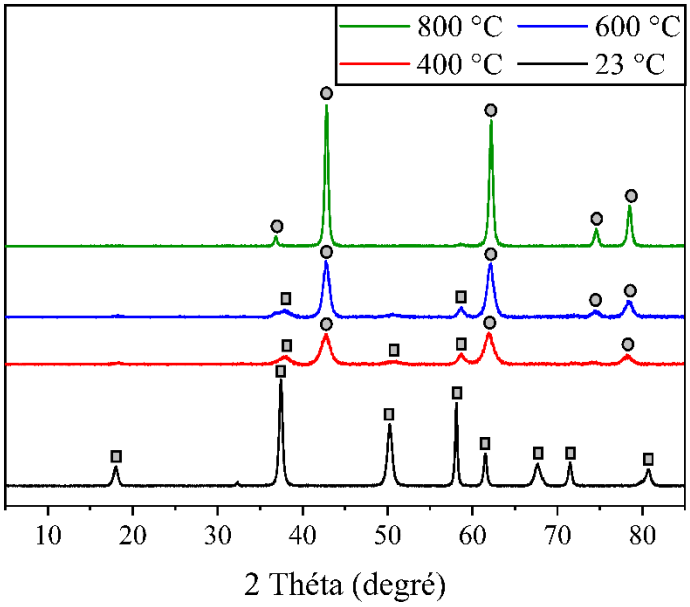


Figure 5.15 : Spectres de DRX du précipité obtenu par NaOH et calciné à différentes températures pendant 4 heures, (▫) $Mg(OH)_2$, (∘) MgO.

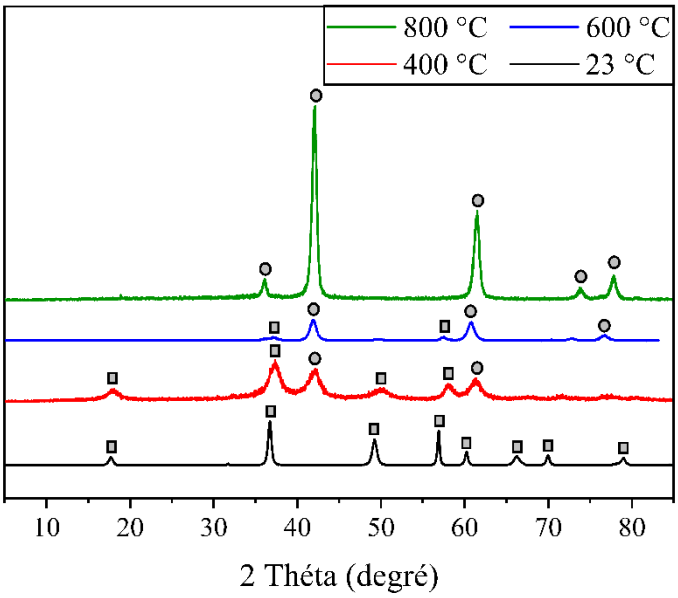


Figure 5.16 : Spectres de DRX du précipité obtenu par NH_4OH et calciné à différentes températures pendant 4 heures, (▫) $Mg(OH)_2$, (○) MgO.

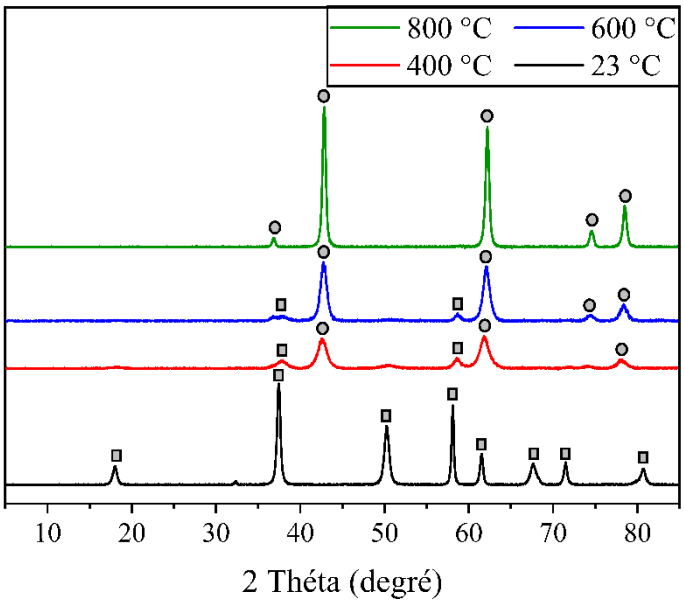


Figure 5.17 : Spectres de DRX du précipité obtenu par KOH et calciné à différentes températures pendant 6 heures, (▫) $Mg(OH)_2$, (○) MgO.

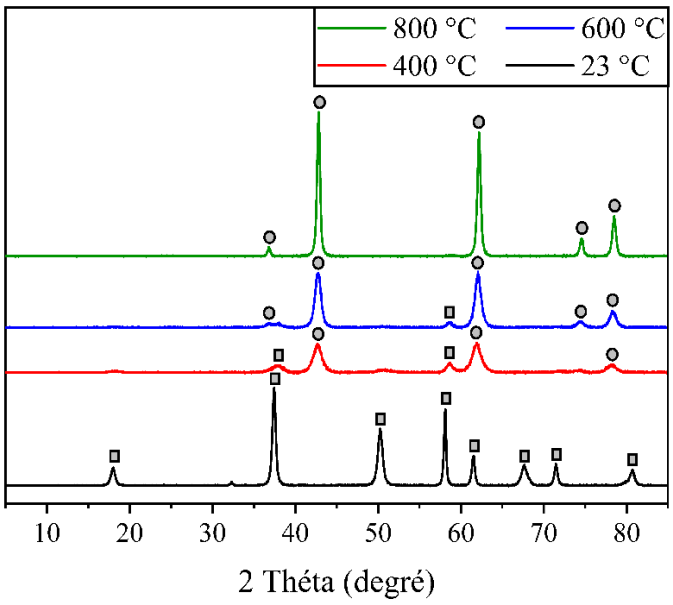


Figure 5.18 : Spectres de DRX du précipité obtenu par NaOH et calciné à différentes températures pendant 6 heures, (▫) $Mg(OH)_2$, (○) MgO.

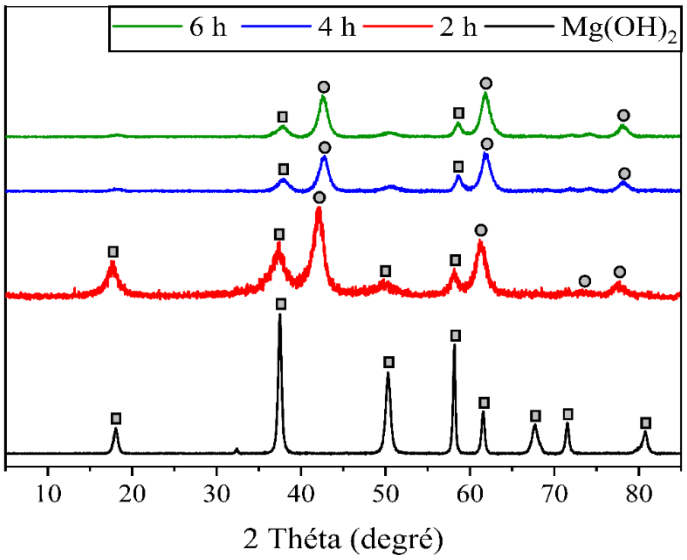


Figure 5.19 : Spectres de DRX du précipité obtenu par KOH calciné à 400 °C pendant différentes période 2, 4, et 6 heures, (▫) $Mg(OH)_2$, (○) MgO.

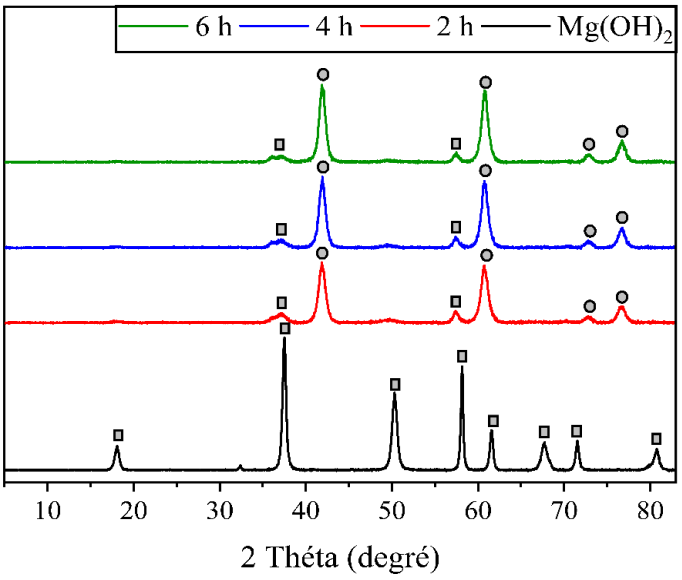


Figure 5.20 : Spectres de DRX du précipité obtenu par KOH calciné à 600 °C pendant différentes période 2, 4, et 6 heures, (▫) $Mg(OH)_2$, (○) MgO.

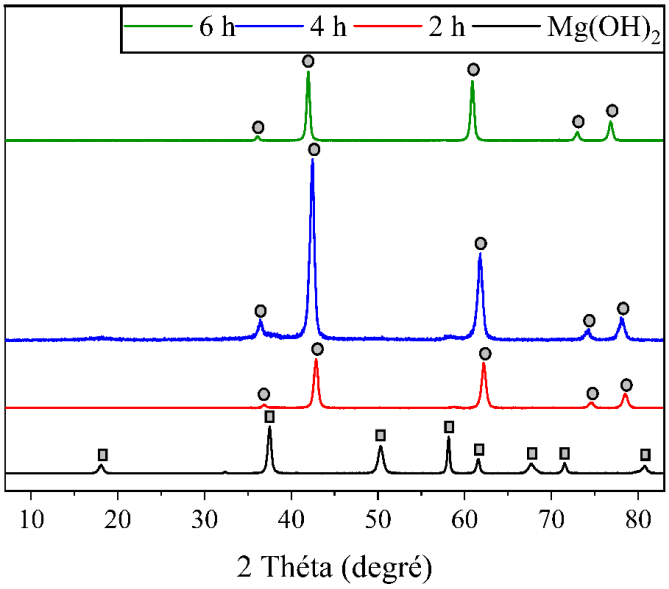


Figure 5.21 : Spectres de DRX du précipité obtenu par KOH calciné à 800 °C pendant différentes période 2, 4, et 6 heures, (▫) $Mg(OH)_2$, (○) MgO.

5.3.4. Observations microscopiques par MEB :

Les précipités obtenus par les différentes bases (KOH, NaOH, et NH_4OH) calcinés à différentes températures (400, 600, 800, 1000 et 1200 °C) pendant différents temps (2, 4, et 6 heures) ont été tous examinés par MEB. Les micrographies obtenues sont présentées successivement dans les sections suivantes.

1) Précipitation par KOH :

D'après la **figure 5.22**, on voie que les particules des précipités non calcinés et même calcinés à 400 °C pendant 2 heures se présentent sous forme de plaques extrêmement fines, probablement du ($Mg(OH)_2$), en état agrégé. A partir de la température 600°C, la forme des particules devient bien définie. La taille des grains augmente légèrement, la structure devient de plus en plus dense surtout à 1000 et 1200°C. À 1200 °C, les grains présentent une croissance accrue de la taille et se montrent grossiers (~1µm).

Par conséquent, nous en déduisons que l'impact de l'augmentation de la température de calcination sur la morphologie et la taille des grains du MgO produit est très évident et se traduit par une définition puis croissance des cristaux accompagnée d'une diminution de la porosité et une amélioration de la cristallinité à mesure que la température de calcination augmente.

La synthèse du $Mg(OH)_2$ et de MgO est bien documentée dans la littérature **[Morg 11, Alti 19]**, et elle est fortement influencée par les conditions de calcination notamment la température et le temps. À des températures plus basses (300-500 °C), les particules de MgO présentent une structure fine avec une haute surface spécifique, mais sont peu cristallisées **[Dong 17]**. En revanche, à des températures plus élevées (600-1200 °C), les particules augmentent en taille, leur cristallinité s'améliore et leur porosité diminue. À mesure que la durée de calcination augmente, comme observé dans notre travail, pour des périodes de 4 heures (**figure 5.23**) et 6 heures (**figure 5.24**), les particules deviennent plus grandes, régulières et bien cristallisés. La croissance des particules ainsi que la densification sont favorisées par une durée de calcination plus longue. Ces conditions de calcination déterminent les propriétés du MgO, qui sont essentielles pour les diverses applications industrielles et technologiques.

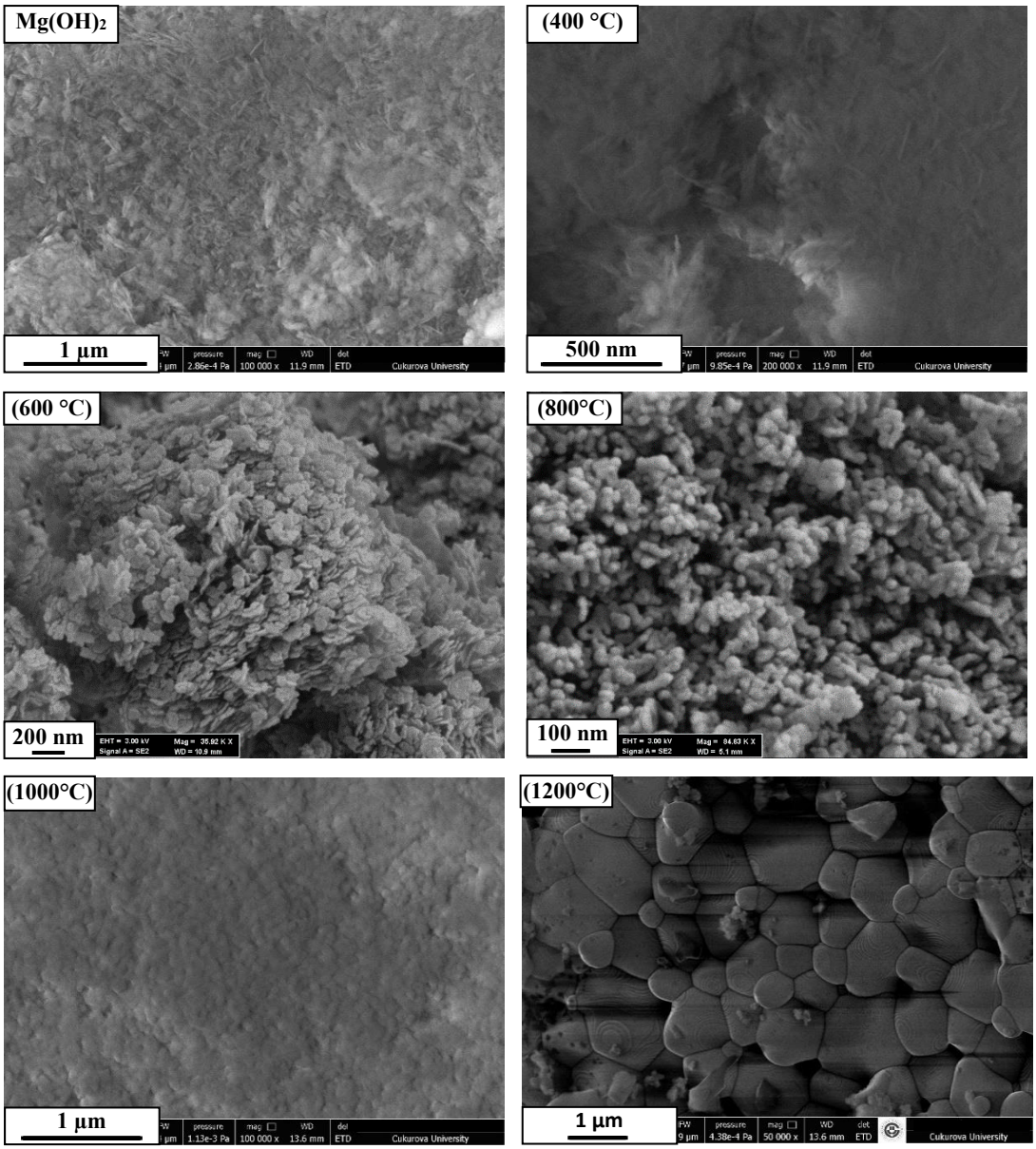


Figure 5.22 : Images MEB des produits de la précipitation par KOH et calcination pendant 2 heures à différentes températures.

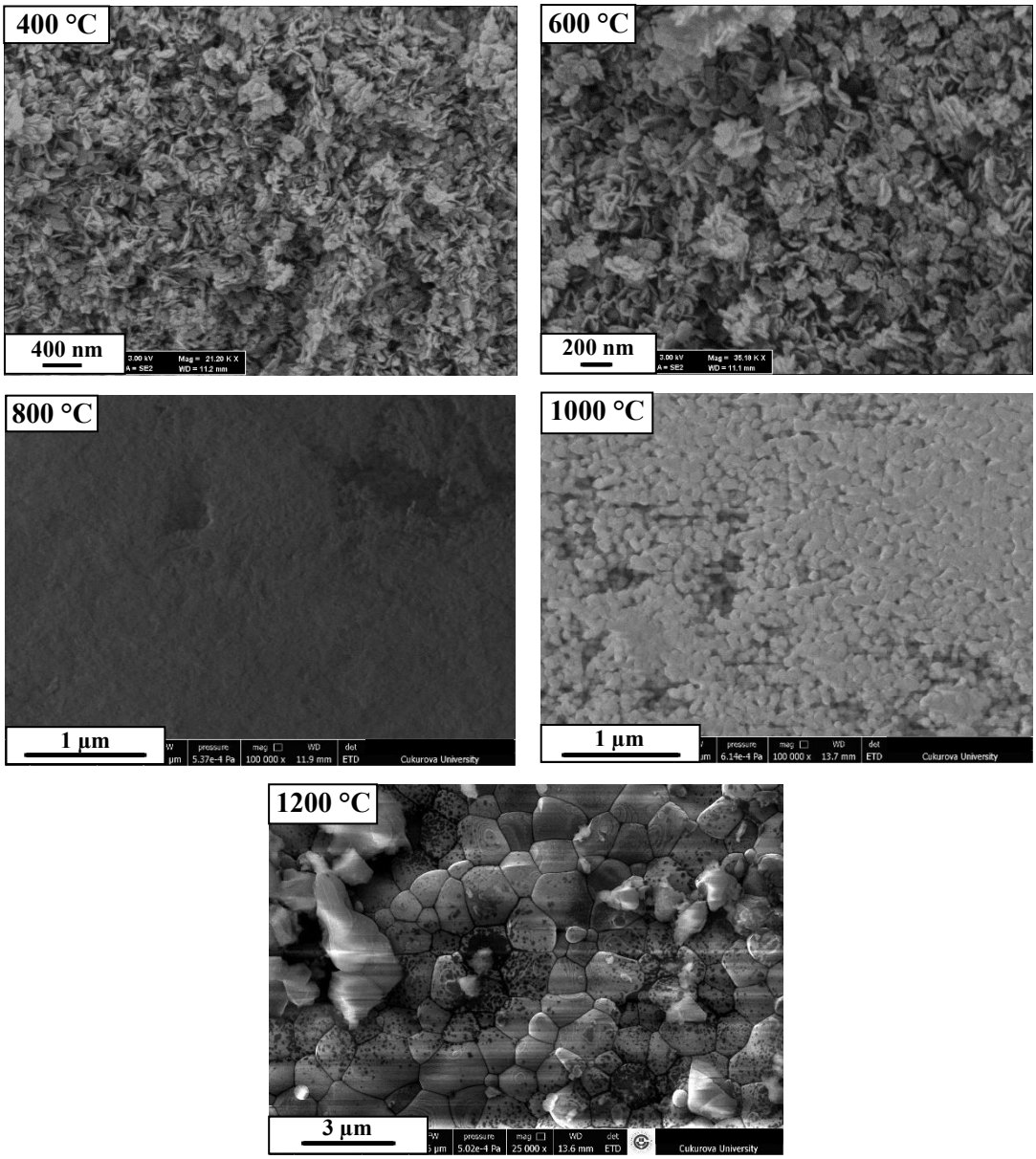


Figure 5.23: Images MEB des produits de la précipitation par KOH et calcination pendant 4 heures à différentes températures.

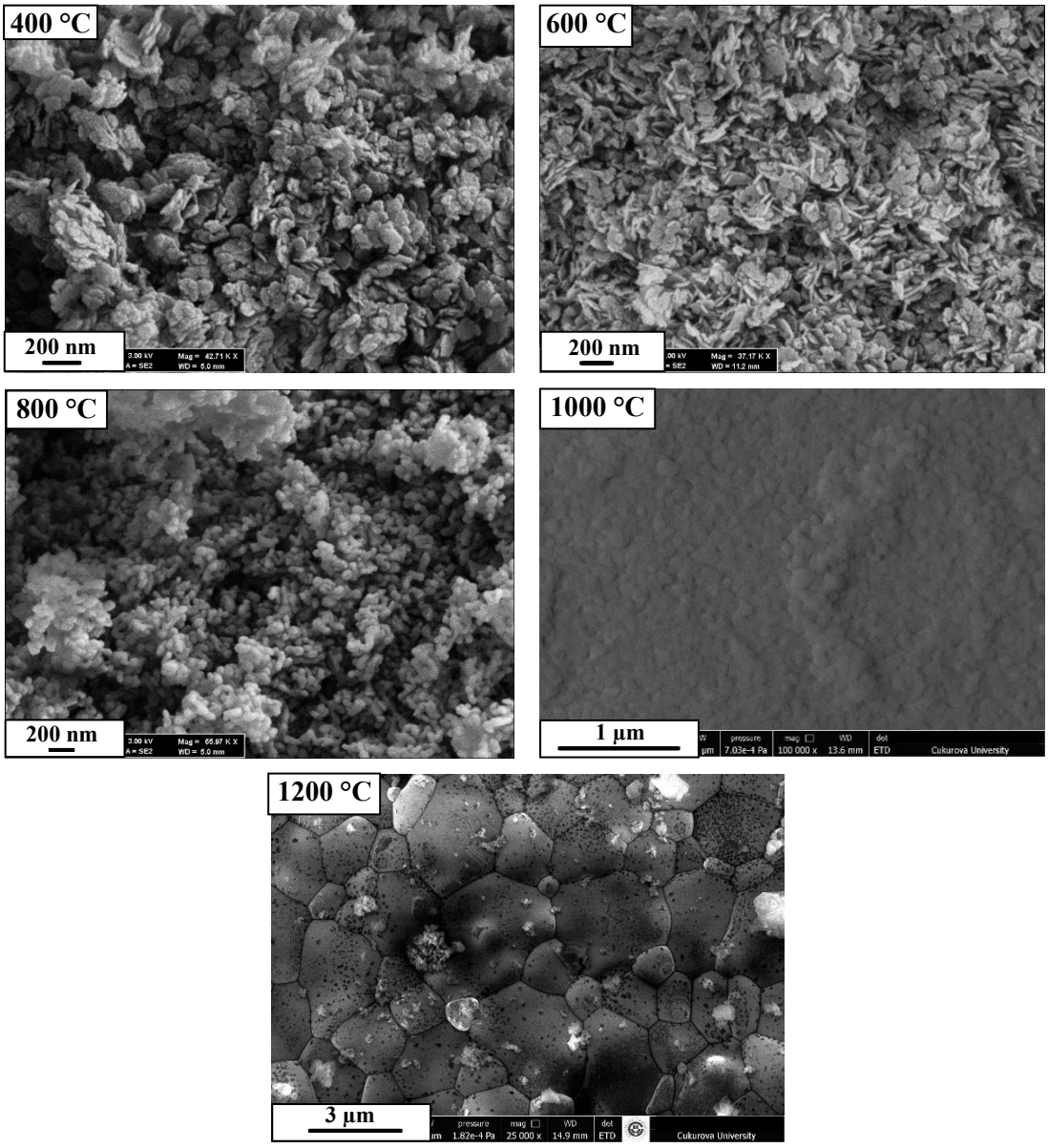


Figure 5.24: Images MEB des produits de la précipitation par KOH et calcination pendant 6 heures à différentes températures.

2) Précipitation par NaOH:

La deuxième base utilisée pour la précipitation est l'hydroxyde de sodium (NaOH). Les images MEB des poudres précipitées par NaOH et calcinés à différentes températures et durées montrent des changements significatifs dans la taille et la morphologie des particules (**figures 5.25, 5.26 et 5.27**). Par calcination à 400 °C pendant 2 heures (**figure 2.25**), les particules développées sont poreuses et peu cristallisées. Elles deviennent plus définies et la structure plus dense à 600 °C, avec une meilleure cristallisation. À 800 °C, les particules deviennent plus grosses, lisses et présentent des bords nets, alors qu'à 1000 °C, la structure devient compacte et bien cristallisée. À 1200 °C, les particules deviennent encore plus

grosses, fortement agglomérées et présentent une cristallinité maximale avec une densité structurelle élevée. Avec une calcination prolongée, à 4 heures (**figure 5.26**), les particules sont plus agglomérées et deviennent plus sphériques à mesure que la température augmente. Par exemple, à 1200 °C, elles forment des grains irréguliers et des structures massives. La calcination à 400 °C pendant 6 heures (**figure 5.27**) produit des particules uniformes qui deviennent plus agglomérées et rugueuses à 600 °C et augmentent de taille et présentent une coalescence prononcée à 800 °C puis deviennent fortement agglomérées à 1000 °C, formant des clusters compacts. Enfin, à 1200 °C, les particules sont devenues de grande taille, extrêmement agglomérées et présentant des structures massives avec une surface irrégulière.

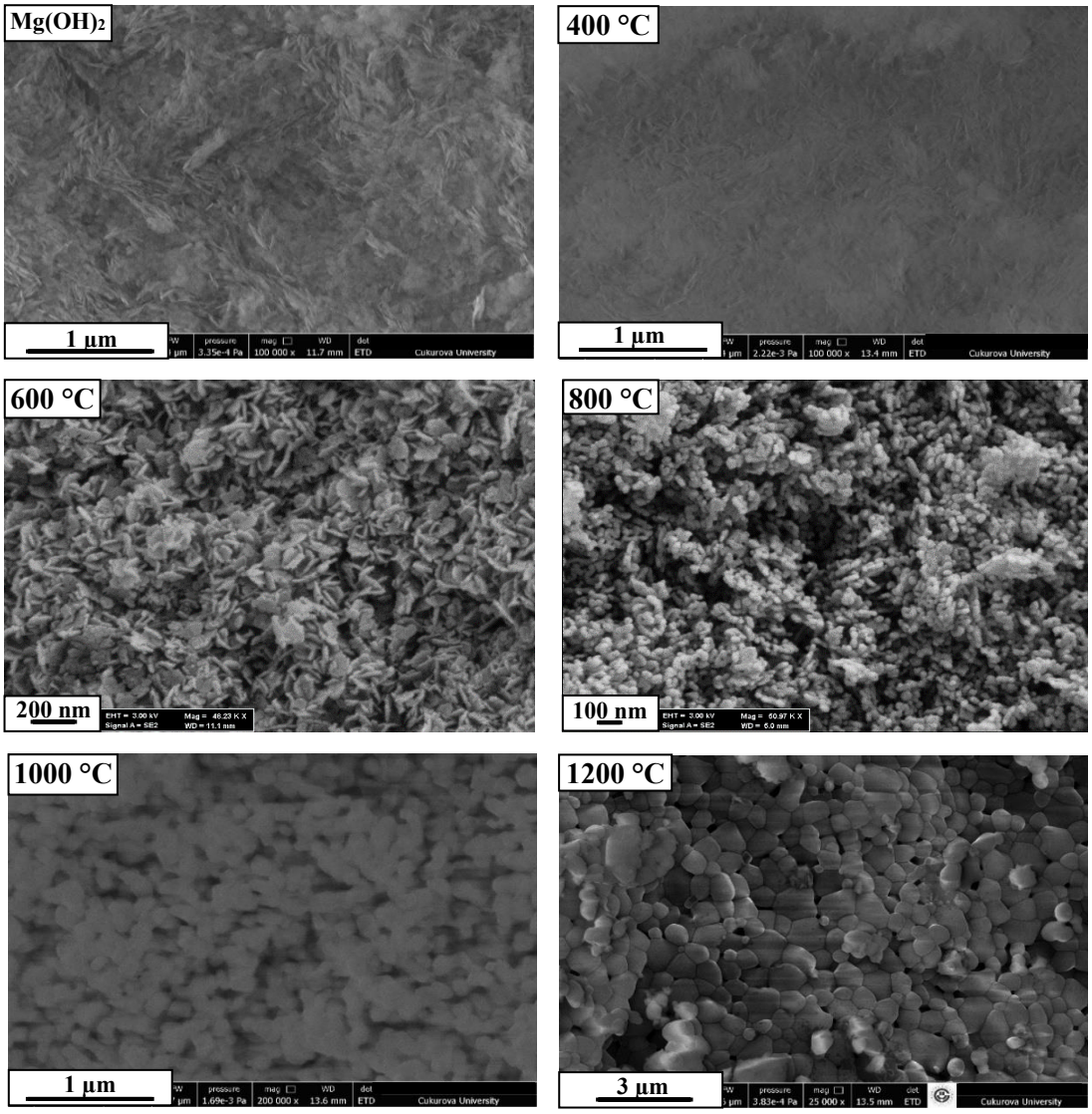


Figure 5.25 : Images MEB des produits de la précipitation par NaOH et calcination pendant 2 heures à différentes températures.

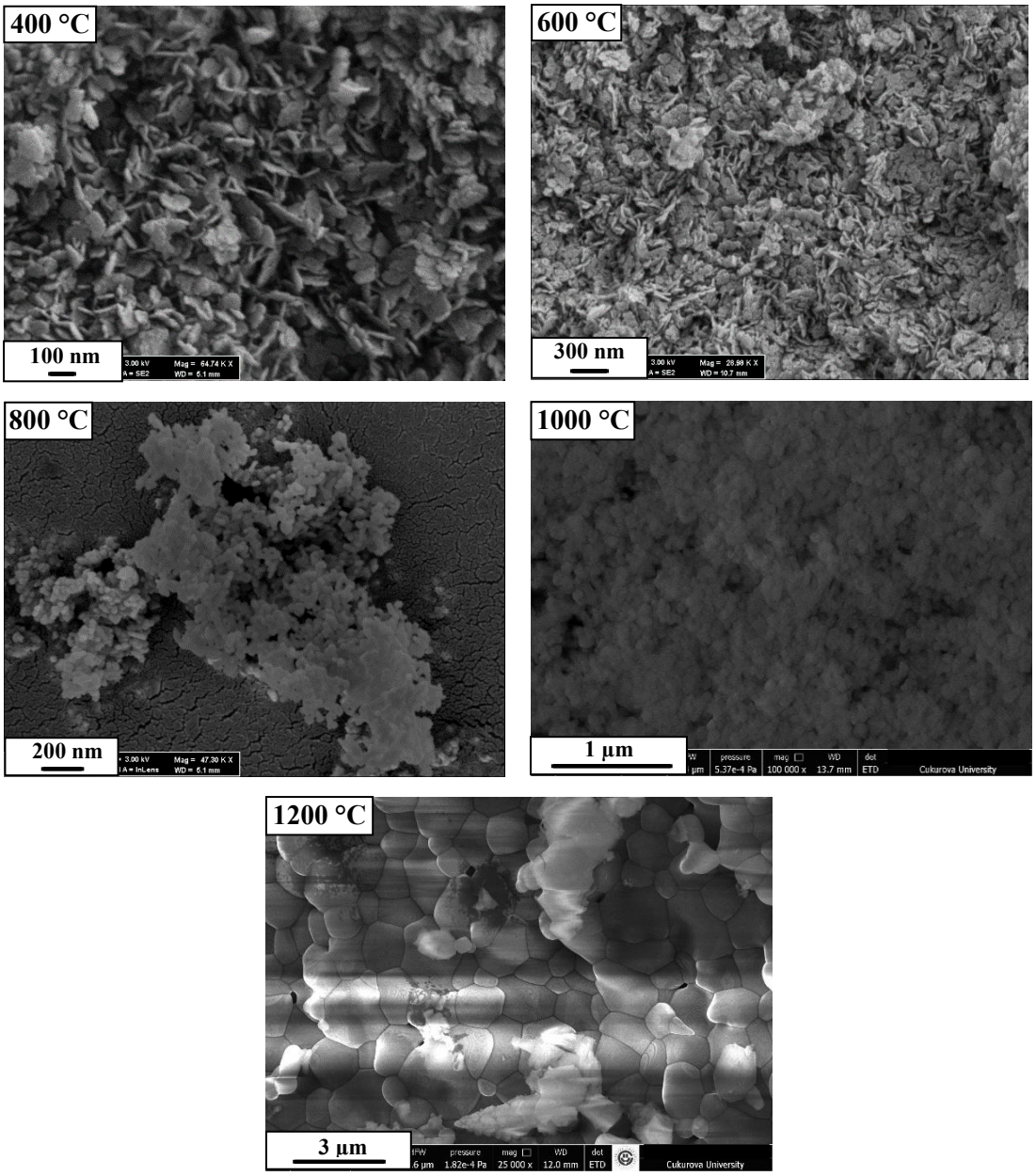


Figure 5.26 : Images MEB des produits de la précipitation par NaOH et calcination pendant 4 heures à différentes températures.

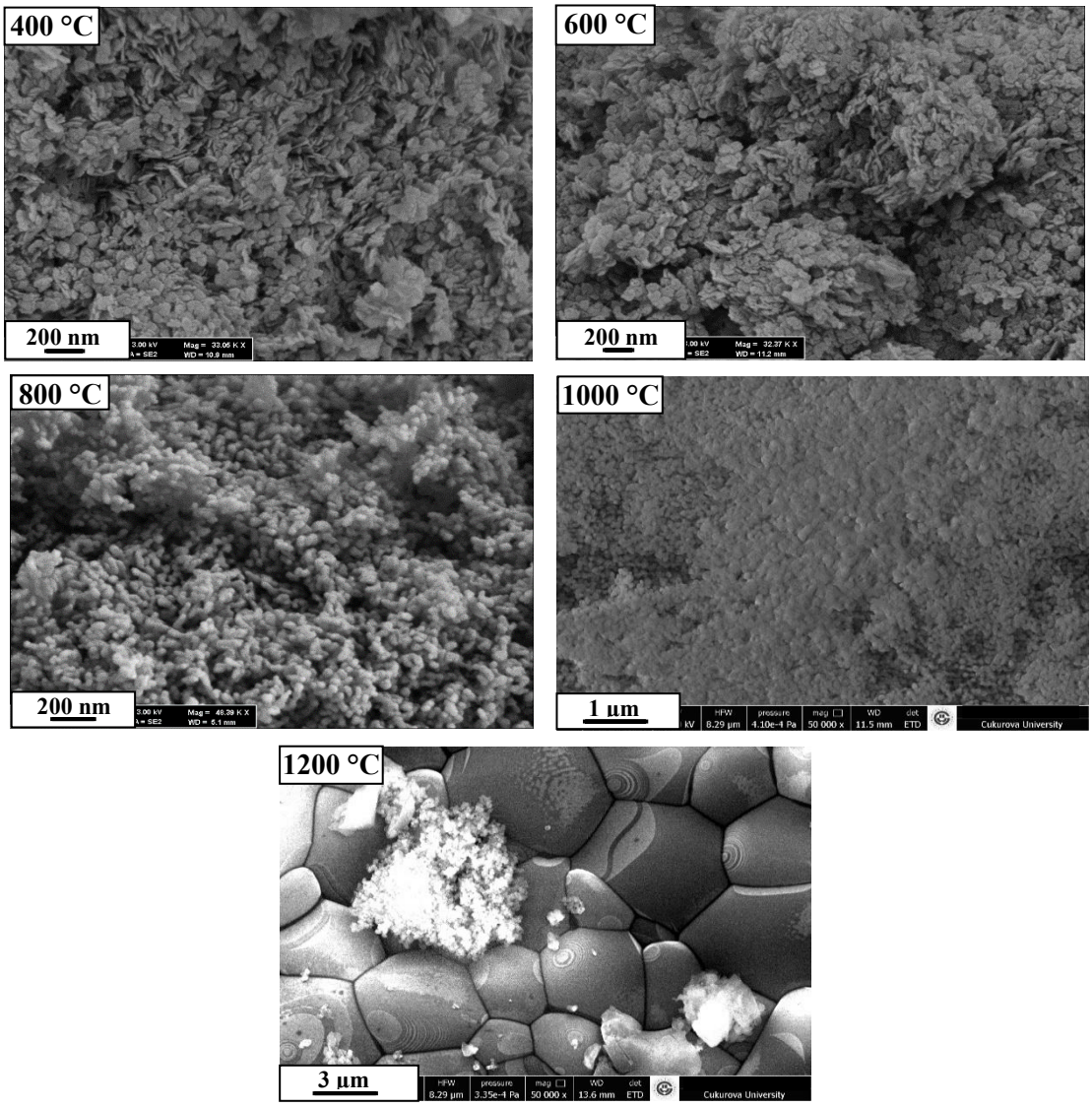


Figure 5.27 : Images MEB des produits de la précipitation par NaOH et calcination pendant 6 heures à différentes températures.

3) Précipitation par NH_4OH :

La troisième et la dernière base utilisée dans l'étape de la précipitation est l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH). Les images MEB des échantillons calcinés à différentes températures pendant 4 heures (**figure 5.28**) révèlent une structure lamellaire nanométrique attribuée à l'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$), similaire à celle observée dans d'autres études avec différentes concentrations du NH_4OH **[Ma 14]**. À 400 °C, la morphologie des particules reste proche de celle du $Mg(OH)_2$, avec une légère agglomération. À 600 °C, les particules présentent une nanostructure hexagonale plus poreuse, résultant du dégagement des molécules d'eau **[Li 13]**, similaire à celle trouvée par Yu J.C. et al. **[Yu 04]**. À 800 °C, la structure devient plus

granulaire, et à 1000 °C, les particules forment des agrégats plus denses. Enfin, à 1200 °C, les particules montrent une légère fusion et se transforment en structures plus grandes et denses. Ces résultats confirment l'influence de la température sur la décomposition du $Mg(OH)_2$ en MgO, comme indiqué par certains chercheurs **[Li 13]**.

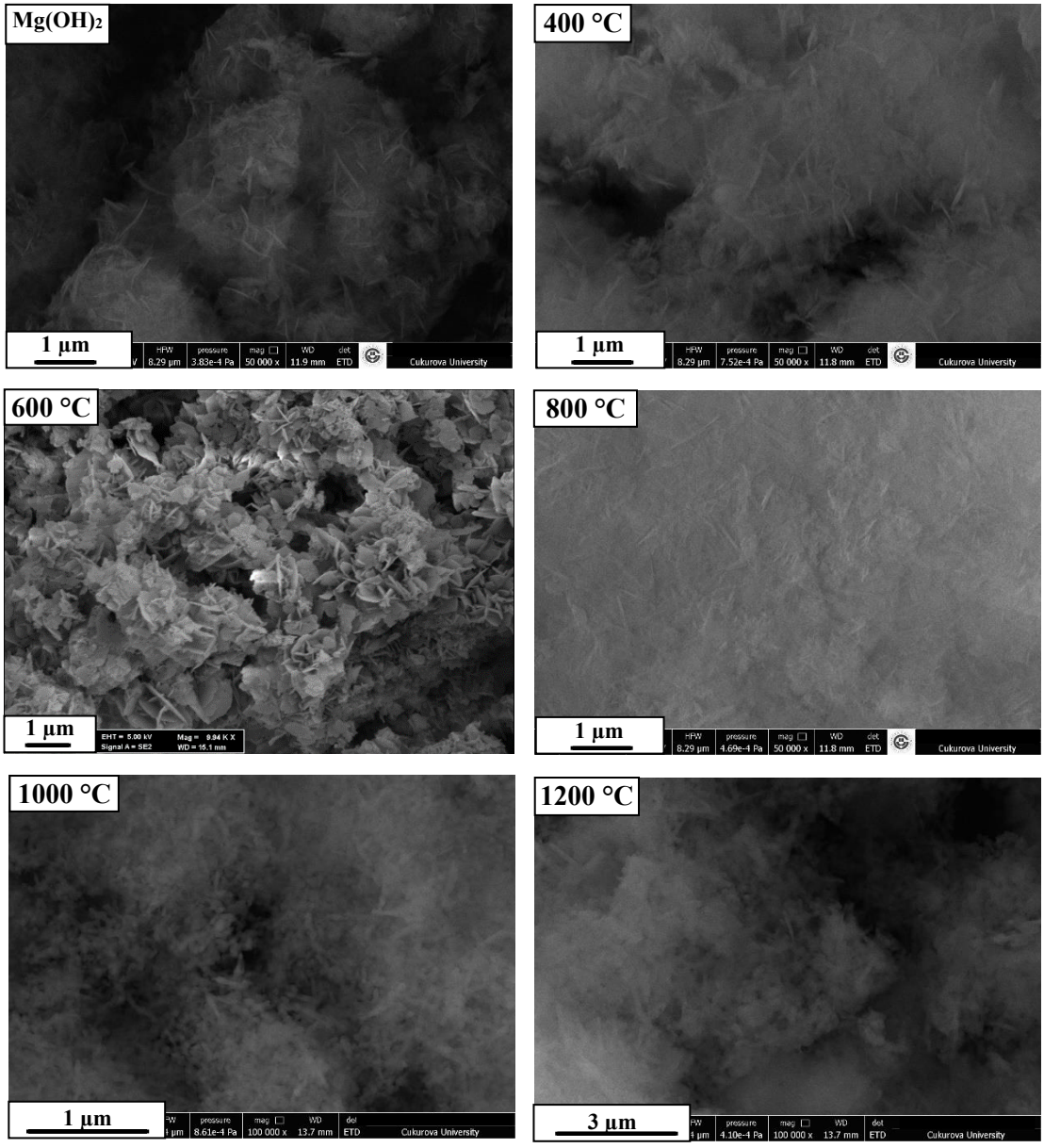


Figure 5.28: Images MEB des produits de la précipitation par NH_4OH et calcination pendant 4 heures à différentes températures.

En conclusion des observations MEB présentés, les particules précipitées par NaOH présentent une taille plus grande que celles précipitées par KOH, ce qui peut être attribué aux différences dans les mécanismes de précipitation et de cristallisation. En effet, les images MEB montrent que les particules précipitées par NaOH sont davantage agglomérées à des

températures plus élevées (1200 °C). D'autre part, l'utilisation du NH_4OH comme agent de précipitation conduit à la formation de particules de taille intermédiaire, comparativement à celles précipitées avec les deux autres bases KOH ou NaOH. Les images MEB révèlent que les particules, bien que plus petites que celles précipitées par NaOH, présentent une forme assez régulière à 1200 °C. De plus, les particules précipitées par NH_4OH présentent une morphologie plus lamellaire et régulière, avec une agglomération moins marquée par rapport aux deux autres agents. Ce phénomène, est probablement dû aux interactions chimiques spécifiques entre l'ammonium et le précurseur, favorisant la formation de structures plus ordonnées.

En résumé, la nature de l'agent de précipitation influence la taille et la morphologie des particules en modifiant les conditions de précipitation, la vitesse de croissance des cristaux et les interactions ioniques. Le KOH tend à produire une structure plus uniforme et lamellaire, NaOH génère des particules plus agglomérées et irrégulières, tandis que le NH_4OH donne des particules plus régulières et moins agglomérées. Ces différences ont un impact direct sur les propriétés physiques et surtout fonctionnelles des matériaux obtenus, telles que la surface spécifique, la porosité et la cristallinité.

5.4. Caractérisation des précipités optimisés :

Les poudres obtenues par utilisation de la base KOH comme agent de précipitation sont composées de $Mg(OH)_2$ qui après calcination à partir de 400°C, se transforme graduellement en MgO, tel confirmé dans la section 5.3.3 de ce chapitre. L'augmentation de la température au-dessus de 400°C, induit des changements structuraux remarquables et qui ont été, également, présentés dans cette section. Après calcination à 800°C des précipités, nous obtenons du MgO pure. La poudre synthétisée dans ces conditions optimales de précipitation a été soumise à la calcination pour déterminer la température optimale de celle-ci.

1) Analyse chimique par EDX :

La **figure 5.29** montre le résultat de l'analyse EDX du produit final que nous avons obtenu dans les conditions suivantes : Dissolution (T = 65 °C, C = 5 M, T = 15 min, Rapport solide/liquide = 1:5), précipitation (T = 50 °C, Rapport OH^-/Mg^{2+} : 10.5), calcination (T = 800 °C, t = 2 h). On distingue deux pics d'émission : l'une attribuée à l'oxygène et l'autre au magnésium, qui sont les composants essentiels de l'hydroxyde et/ou de l'oxyde de magnésium. Ce résultat concorde avec les résultats de la FRX indiqués dans le **tableau 5.7**, où le magnésium est identifié comme l'élément majeur. Les autres impuretés, quant à elles, sont absentes du

spectre EDX en raison de leur faible concentration et de la faible sensibilité de cette technique comparativement à la FRX.



Figure 5.29 : Spectre de l'analyse EDX de la poudre synthétisée.

2) Observations par MEB:

Tel présenté dans la section 5.3.4, les poudres synthétisées ont présenté une pureté d'environ 99,45 % en MgO et les principales impuretés subsistantes sont le fer et le calcium provenant de la dolomie et le potassium provenant du KOH utilisé comme agent de précipitation. Le processus suivi a conduit à la formation de plaques hexagonales de $Mg(OH)_2$ de taille nanométrique d'environ 50 nm de diagonale et 10 nm d'épaisseur et en état d'agglomération (**figure 5.30-a-**). Une morphologie similaire a été observée pour un $Mg(OH)_2$ synthétisé par différentes voies (précipitation chimique, lixiviation à l'acide résiduaire dilué (ARD), et par combustion) **[Li 13, Xion 14, Bala 20]**. La calcination du $Mg(OH)_2$ à 800 °C pendant 2 heures a conduit à la formation du MgO ayant une morphologie particulière constituée de plaques arrondies et poreuses (**figure 5.30-b-**). Il est probable que la porosité observée soit le résultat de la libération, après calcination, de l'eau structurale contenue dans le $Mg(OH)_2$, selon l'équation 5.16. Dans des travaux de recherches antérieures **[Alva 00, Sutr 11, Zhan 14, Chin 21]**, de nombreuses autres morphologies ont été développées, telles que des tiges, fleurs, éclats, sphères et plaques hexagonales selon le procédé utilisé, les précurseurs et les conditions de synthèse.

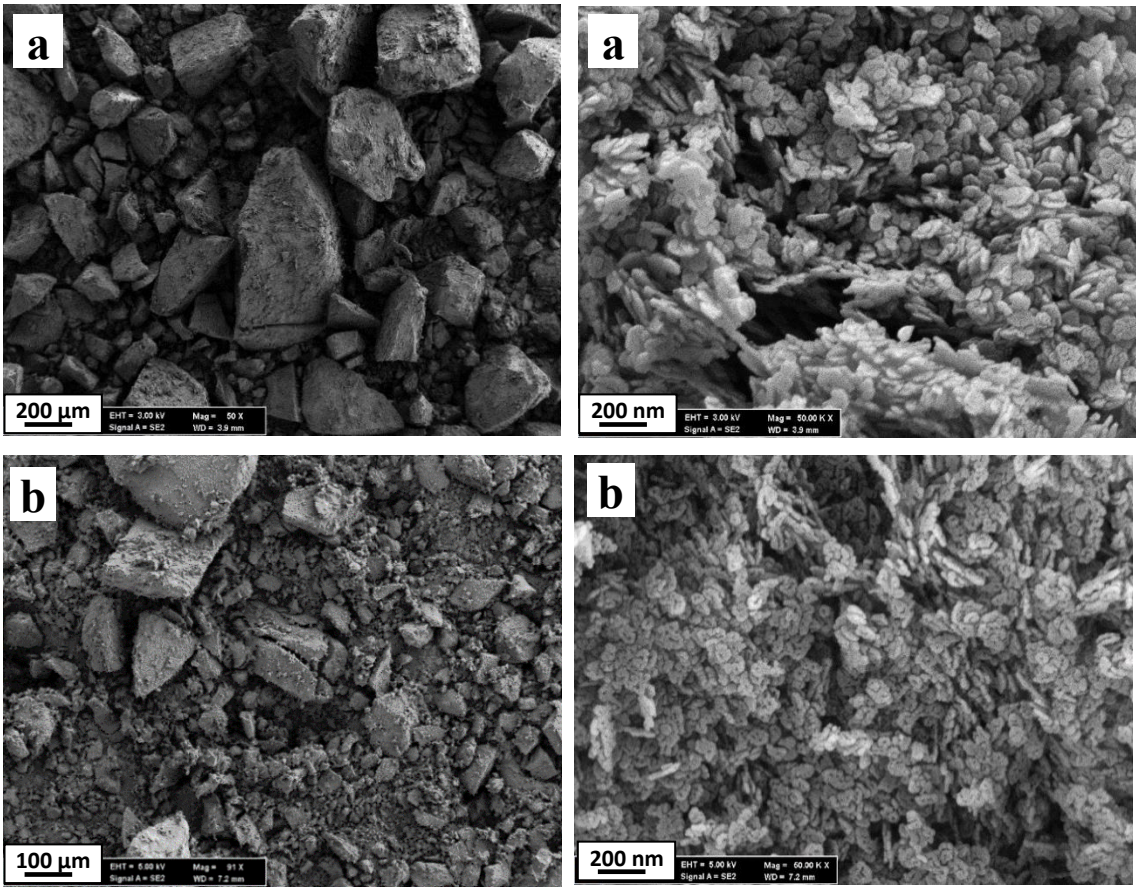


Figure 5.30: Images MEB des poudres synthétisées : a) $Mg(OH)_2$, b) MgO.

3) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

Les précipités non calcinés (23 °C) et ceux calcinés à 800 °C pendant 2 heures ont été soumis à des essais de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et les spectres obtenus sont présentés dans la **figure 5.31**. Pour les précipités non calcinés, la bande forte à 3693 cm^{-1} a été attribuée à l'étirement de la vibration de la bande hydroxyle (O-H) dans la structure cristalline du $Mg(OH)_2$ **[Mech 09, Mant 14, Xion 14, Sun 15]**. Une superposition des bandes dans la plage de 1410-1560 cm^{-1} résulte du mode de vibration d'étirement du groupe hydroxyle de surface **[Mant 14, Xion 14, Yous 17]** et de la vibration de déformation de Mg-O-Mg **[Dai 22]**. Une bande faible a été observée à 856 cm^{-1} faisant référence aux liaisons Mg-O-Mg **[Kuan19, Bala 20, Pach 22]**. D'après certains chercheurs **[Pei 10]**, les bandes à 859 et 860 cm^{-1} témoignent de la formation du MgO cubique. Après calcination à 800°C, la bande à 3693 cm^{-1} attribuée à l'hydroxyle (O-H) de la structure cristalline du $Mg(OH)_2$ a complètement disparu de la courbe, ce qui prouve que la décomposition complète du $Mg(OH)_2$ et sa transformation en MgO ont été bien achevée, comme cela a été déjà absolument confirmé par les résultats de la DRX (**figures 5.12 à 5.21**).

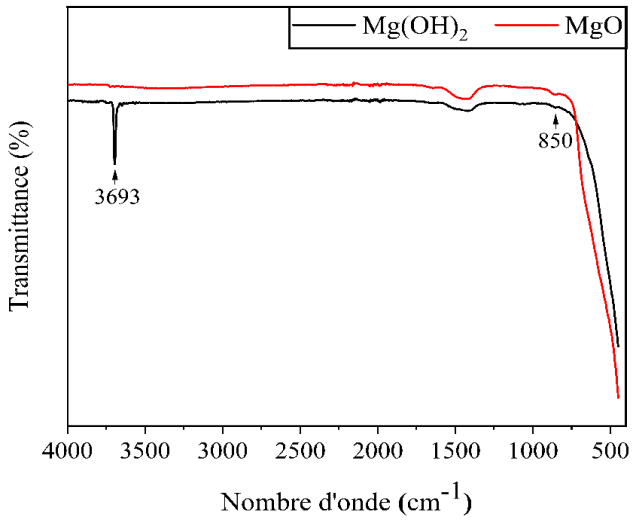


Figure 5.31 : Courbes FTIR des précipités avant et après calcination à 800 °C pendant 2h.

4) Distribution granulométrique :

La distribution granulométrique des précipités avant et après calcination à 800°C pendant 2 heures a été déterminée et les résultats sous forme de volume ou volume cumulé (%) sont présentés sur la **figure 5.32**. Les particules développées sont de taille micrométrique que ce soit pour les précipités non calcinés ($Mg(OH)_2$) ou ceux calcinés (MgO).

Dans le cas du $Mg(OH)_2$, la courbe granulométrique présente une double population apparente. Cette distribution peut être expliquée par la coexistence de deux familles granulométriques. La première population correspond probablement à des particules fines, associées aux particules primaires de $Mg(OH)_2$ formées pendant la précipitation. Ces particules résultent de la nucléation du précipité. En effet, lorsque la solution devient sursaturée, de nombreux noyaux de $Mg(OH)_2$ se forment rapidement, ce qui donne naissance à une fraction fine.

Par ailleurs, la deuxième population correspond vraisemblablement à des agglomérats plus grossiers, constitués de particules de $Mg(OH)_2$ regroupées entre elles. Ces agglomérats peuvent se former au cours de la précipitation, de la filtration, du séchage ou encore lors de la préparation de l'échantillon avant l'analyse granulométrique. Cette tendance à l'agglomération peut être liée à la nature hydroxylée de la surface du $Mg(OH)_2$, riche en groupements -OH. Ces groupements favorisent les interactions entre particules, notamment par liaisons hydrogène ou par attraction électrostatique, ce qui peut conduire à la formation d'agglomérats de taille plus élevée.

Après calcination, la transformation de l'hydroxyde de magnésium en oxyde de magnésium provoque une perte d'eau structurale. Le départ de cette eau entraîne une modification importante de la texture du solide. Les particules peuvent alors se contracter, se fissurer et se fragmenter

partiellement. Par conséquent, une partie des gros agglomérats présents dans le $Mg(OH)_2$ peut être cassée ou affaiblie pendant le traitement thermique, ce qui réduit la distinction entre les deux populations observées avant calcination.

En effet, la taille médiane des particules d50 prend les valeurs 50,8 et 60,3 µm pour $Mg(OH)_2$ et MgO, respectivement alors que la taille maximale a été trouvée grossière et approximativement de même grandeur pour les deux types de précipités, dmax ~ 666 µm. Sur les micrographies MEB présentées auparavant, l'échantillon examiné présente des particules ayant une taille qui peut aller à quelques centaines de microns ce qui est en bon accord avec les mesures entreprises par granulométrie laser présenter ici.

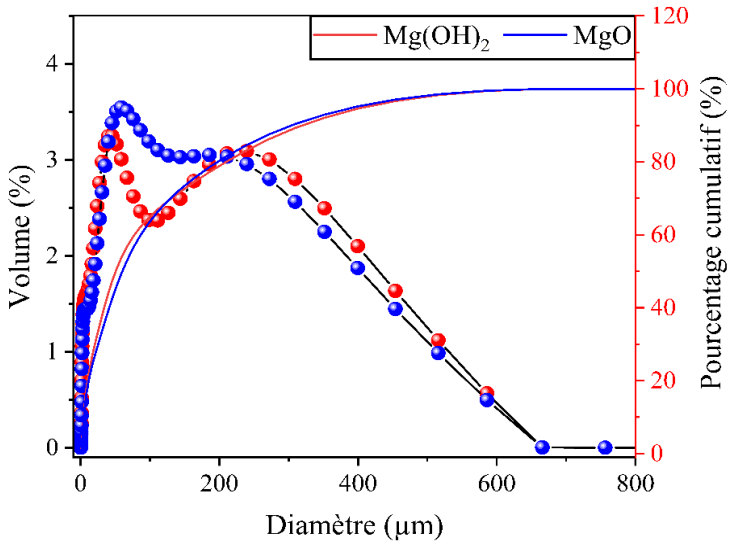


Figure 5.32: Volume et volume cumulé en fonction de la taille des particules du $Mg(OH)_2$ et MgO synthétisés.

5) Taille des cristallites :

La taille des cristallites (d) des particules du MgO développé a été calculée à partir des spectres DRX (figure 5.26) par la loi de Scherrer (relation 5.17) :

$$d = \frac{K.\lambda}{\beta.COS\theta} \quad \text{..... (5.17)}$$

Où : K- facteur de forme (~ 0,89) ; λ- longueur d'onde des rayons X utilisés (λ = 0,15406 nm) ; β- pleine largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic le plus intense (en radians) donnée par le plan (002) ; et θ- Angle de Bragg du pic considéré. La taille calculée des cristallites pour le MgO synthétisé s'est avérée être d'environ d = 16, 5 nm, ce qui est bien comparable aux valeurs trouvées par plusieurs chercheurs comme Kumar et al. **[Kuma 08, Kuma 11]** qui ont trouvé une taille qui varie entre 3 et 73,5 nm. Mohandes F. et al. **[Moha 10]** ont trouvé des tailles des cristaux (cristallites) d'environ d= 25 nm obtenu par la méthode de décomposition, et celle

obtenue par Meshkani en utilisant la méthode de précipitation variant entre 12,2 et 14,2 nm **[Mesh 09]**.

6) Surface spécifique (BET) :

Les courbes d'adsorption/désorption de l'azote (N_2) pour le MgO synthétisé sont présentées à la **figure 5.33**. Selon la classification de l'IUPAC, l'isotherme N_2 était une isotherme de type III avec une boucle d'hystérésis de type H3. Ce type d'hystérésis se rencontre généralement sur des solides constitués d'agrégats ou d'agglomérats de particules formant des pores, de taille et/ou de forme non uniformes **[Miro 06, Duon 19, Nguy 19, Melo 21]**. La poudre synthétisée de MgO a présenté une surface spécifique (SSA) élevée, égale à 70,42 m^2/g. Selon la catégorisation de Jin et al. **[Jin 14]**, le MgO avec une SSA supérieure à 60 m^2/g est classé dans la "catégorie I" qui fait référence à l'oxyde de magnésium hautement réactif **[Jin 14, Dong 17]**. La SSA du MgO synthétisé a été jugé bonne par rapport à certains autres travaux **[Jin 14, Dong 17, Alti 19]** ce qui rend possible son utilisation dans une variété d'applications nécessitant une SSA élevée, comme dans les catalyseurs ou les supports.

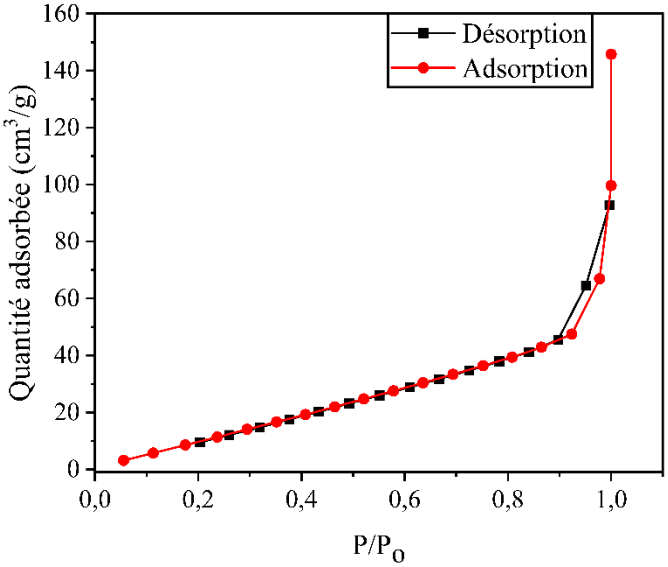


Figure 5.33 : Isothermes d'adsorption/désorption du N_2 pour le MgO synthétisé.

7) Rendement après précipitation :

Pour les conditions optimales étudiées, le taux de récupération du MgO (R) a été calculé selon la relation suivante :

$$R\ (\%) = m_2 / m_1\ .\ 100\ (\%) \text{.....} \mathbf{(5.18)}$$

Où :

m_2 : la masse du MgO dans la poudre synthétisée.

m_1 : la masse du MgO dans le minerai de départ (dolomie).

Cette formule permet de déterminer l'efficacité du processus de conversion du minerai dolomie en oxyde de magnésium. En d'autres termes, elle indique la proportion de MgO récupérée par rapport à la quantité initiale présente dans la dolomie et qui reflète l'efficacité de l'ensemble des étapes de dissolution et de précipitation.

Dans ce travail, un taux de récupération (R) égal à 97,2 % a été enregistré, ce qui signifie que sur chaque unité de masse de MgO initialement présente dans le minerai de dolomie, 97.2 % ont été récupérées sous forme de poudre de MgO après le processus de synthèse.

Ce taux de récupération élevé, indique que le processus est très efficace et que peu de MgO n'a pu être récupéré lors des différentes étapes du processus de synthèse. Dans de nombreux travaux, les taux de récupération peuvent varier entre 85 % et 95 %. Un taux de 97.2 % se situe donc à l'extrémité supérieure de cette plage et constitue un très bon résultat en comparaison avec certains travaux similaires **[Mine 95, Rash 05, Xion 14]**.

Conclusion

Conclusion

Dans le cadre du sujet traité, nous avons étudié la synthèse de l'oxyde de magnésium (MgO) à partir d'une dolomie locale extraite de Djebel Teiouelt (Ain M'lila). Le protocole de synthèse adopté comporte trois étapes consécutives: lixiviation ou dissolution chimique acide, précipitation basique et calcination thermique. Au début, trois différentes dolomies ont été collectées de différents endroits de la région de l'Est Algérien et ont été caractérisées (Bounouara-Constantine, Tnoutit-Sétif, Teiouelt-Ain M'lila). En raison de la forte teneur en MgO, les réserves importantes et la disponibilité, la dolomie de Teiouelt-Ain M'lila a été choisie pour la réalisation de cette étude.

Avant tout, nous avons commencé notre étude par la caractérisation minéralogique par DRX de la dolomie de Teiouelt (Ain M'lila). En plus du minéral majeur qui est la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$), cette dolomie renferme une petite quantité de la calcite $CaCO_3$. Le rapport massique CaO/MgO calculé après analyse à FRX (~ 2.09) dépasse le rapport théorique de la dolomite (~ 1.39) suggérant un excès de CaO, ce qui est en bon accord avec le résultat de la DRX qui a montré la coexistence avec la calcite $CaCO_3$.

Dans la première étape de la synthèse, nous avons opté pour l'utilisation de l'acide sulfurique (H_2SO_4) comme agent de dissolution vu la disponibilité d'une industrie locale de production et que peu de travaux ont été menés avec cet acide en comparaison avec l'acide chlorhydrique. L'optimisation des paramètres expérimentaux (température : 20 à 65°C, concentration de l'acide : 1 à 7 M, temps 30 à 75 min, rapport solide/liquide : 1:4 à 1:8) a été réalisée moyennant la méthode Taguchi. À la lumière des résultats de cette partie, nous avons pu tirer les conclusions suivantes :

- La dissolution de la dolomie utilisée dans l'acide sulfurique (H_2SO_4) est une réaction exothermique qui permet de produire, en plus de la solution de dissolution à utiliser dans cette étude, d'autres produits gazeux ou solides : le dioxyde de carbone CO_2, les sulfates de calcium totalement ou partiellement hydratés. Ces produits de la réaction peuvent être recueillis et valorisés dans des applications intéressantes autres que celle faisant l'objet de cette étude.
- Chaque paramètre de lixiviation affecte significativement le taux de dissolution du magnésium et les résultats du plan d'expérience utilisé ont permis de dégager les conditions de dissolution optimales : température : 65 °C, concentration d'acide 5 M, temps : 15 min, rapport S/L : 1:5.

- Les résultats du rapport signal sur bruit (S/N) ont montré que parmi les paramètres de dissolution examinés, la température est le facteur le plus influent (58,02 %), suivie par la concentration de l'acide (38,16 %). Le temps de réaction (1,2 %) et le rapport solide/liquide (S/L - 0,88 %) semblent avoir une influence nettement moins significative.
- La cinétique de l'extraction du magnésium à partir de la dolomie avec de l'acide sulfurique est une réaction principalement contrôlée par la diffusion (film et couche de cendres), avec une énergie d'activation comprise entre 31,89 et 32,8 kJ.mol^{-1}.

Dans la deuxième étape de synthèse qui concerne la précipitation, nous avons investigué l'effet de plusieurs paramètres expérimentaux tels que la nature de l'agent de précipitation utilisé (NaOH, KOH, NH_4OH), la température de précipitation (20, 35, 50 et 65°C) et le rapport OH^-/Mg^{2+} dans la solution de précipitation (8, 9.5, 10.5 et 12). Nous avons optimisé les conditions de la précipitation en se basant, également, sur l'approche Taguchi pour atteindre un meilleur taux de magnésium récupéré à partir de la solution de lixiviation. Selon les résultats obtenus, il apparaît que:

- L'hydroxyde de potassium (KOH) est le meilleur agent de précipitation avec le taux de récupération de magnésium le plus élevé (≈ 67,41%), suivi par l'ammoniaque (NH_4OH-60,96%), et enfin l'hydroxyde de sodium (NaOH-60,42%). Cet agent de précipitation a été retenu pour la suite de l'optimisation de la température et du rapport OH^-/Mg^{2+}. Les résultats obtenus, dans le cadre de cette optimisation, ont montré que le rapport OH^-/Mg^{2+} est le facteur prépondérant qui gouverne la réaction de précipitation avec une forte influence (99.42 %) alors que la température n'avait pratiquement que peu d'effet (0,58 %). Le meilleur taux de récupération du magnésium a été enregistré avec un rapport OH^-/Mg^{2+} supérieur ou égal à 10.5.

- L'étape supplémentaire de purification, a engendré une réduction de la teneur en fer de 0.17 à 0.01 %. Par voie de conséquence, la pureté des précipités a été sensiblement améliorée (99.45 % au lieu de 99.25 %). Cette procédure de purification a été adoptée pour tous les essais de précipitation ultérieurs.

Dans la troisième et la dernière étape de synthèse et qui concerne la calcination, les précipités obtenus ont été analysés par ATD/ATG pour suivre leurs comportement thermique et puis calcinés à différentes températures et différentes périodes pour être caractérisés, par la suite. Les résultats ont montré que :

- Le comportement thermique du précipité purifié marque un seul événement endothermique important à T=400 °C accompagné d'une perte de masse d'environ 29 %. Au-delà de cette température, la décomposition se poursuit avec une cinétique très lente. D'après les résultats de la DRX, et pour les différentes bases examinées, la transformation du $Mg(OH)_2$ en MgO prend son maximum à la température 400°C et évolue très lentement après cela.

- L'augmentation de la température et/ou la durée de calcination affecte significativement la taille et la morphologie des cristaux de MgO développés, leur cristallinité et leur état d'agglomération et de densification.

A travers l'étude réalisée et les résultats obtenus, nous avons démontré la possibilité d'utiliser la dolomie locale pour la synthèse de la magnésie (MgO). Nous avons réussi à synthétiser des poudres ayants une pureté relativement élevée (99,45 %) et des cristallites de taille significativement réduite (~16,5 nm) et possédants une surface spécifique importante (~70,4 m^2/g) avec un rendement réactif très attrayant (~ 97 %).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[Abal 11] Abali Y., Bayca S. U., Arisoy K., Vaizogullar, A. I., Optimization of dolomite ore leaching in hydrochloric acid solutions, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 46(1), 253-262, 2011.

[Alav 10] Alavi, M. A., Morsali A. J. U. S., Syntheses and characterization of Mg (OH) 2 and MgO nanostructures by ultrasonic method, Ultrasonics Sonochemistry, 17(2), 441-446, 2010, doi:10.1016/j.ultsonch.2009.08.013.

[Alti 16] Altiner, M., Yildirim M., Yilmaz T., Leaching of mersin/aydincik dolomite ore in hydrochloric acid. Dissolution rates, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 52(2), 536−550, 2016, doi 10.5277/ppmp160202.

[Alti 17] Altiner, M., Yildirim M. J. A. P. T., Production and characterization of synthetic aragonite prepared from dolomite by eco-friendly leaching–carbonation process, Advanced Powder Technology, 28(2), 553-564, 2017, doi.org/10.1016/j.apt.2016.10.024.

[Alti 19] Altiner, M. J. M., Effect of Base Types on the Properties of MgO Particles Obtained from Dolomite Ore, Metallurgy and Exploration, 36(5), 1013-1020, 2019, doi.org/10.1007/s42461-019-00122-7.

[Alva 00] Alvarado, E., Torres-Martinez LM., Fuentes AF., Quintana P., Preparation and characterization of MgO powders obtained from different magnesium salts and the mineral dolomite, Polyhedron, 19, 2345-51, 2000, doi.org/10.1016/S0277-5387(00) 00570-2.

[Amen 09] Amendola, V., Moreno M., Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles, Physical chemistry chemical physics, 11, 3805-21, 2009, doi:10.1039/B900654K.

[Amer 96] Amer, AM., A contribution to hydrometallurgical processing of low-grade Egyptian dolomite deposits, Hydrometallurgy, 42, 345-56, 1996, doi.org/10.1016/0304-386X(95)00088-X.

[Aram 03] Aramendía, M. A., Victoriano B., César J., José M. M., José R. R., Francisco J. U., Influence of the preparation method on the structural and surface

properties of various magnesium oxides and their catalytic activity in the Meerwein–Ponndorf–Verley reaction, Applied Catalysis A: General, 244, 207-15, 2003, doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00213-2.

[Are 21] Are, C. T., Suleiman M. A. T., Yisa J., Auta M., Joseph I. A., Kinetic study of reaction between dolomite ore and trioxonitrate (V) acid (HNO_3), GeoScience Engineering, 67(1), 2-29, 2021, doi 10.35180/gse-2021-0048.

[Avie 17] Aviezer Y., Liat B., Avi L., Eli A., Ori L., A new thermal-reduction-based approach for producing Mg from seawater, Hydrometallurgy, 169, 520-33, 2017, doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.03.011.

[Baba 14] Baba, A. A., Omipidan A. O., Adekola F. A., Job O., Alabi A. GF., Baral A., Samal R., Optimization study of a Nigerian dolomite ore dissolution by hydrochloric acid, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 49(3), 280-287, 2014.

[Bala 20] Balakrishnan G., Velavan R., Khalid M. B., Raslan E. H., Microstructure, optical and photocatalytic properties of MgO nanoparticles, Results in Physics, 16: 103013, 2020, doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103013.

[Bass 21] Bassioni G., Reham F., Mayar M., Rawia M. H., Fritz E. K., Effect of different parameters on caustic magnesia hydration and magnesium hydroxide rheology: A review, Materials Advances, 2: 6519-6531, 2021, DOI: 10.1039/D0MA00887G .

[Belo 16] Belousov, M., Selivanov E.N., Gulyaeva R.I., Tyushnyakov S.N., Rakipov D.F., Thermodynamics and kinetics of thermal dissociation of dolomite, Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 57(3), 180-186, 2016, doi.org/10.3103/S1067821216030032.

[Bhat 84] Bhatti A.S., Dollimore D., Dyer A., Magnesia from seawater: a review, Clay Minerals, 19, 865-75, 1984, doi.org/10.1180/claymin.1984.019.5.14.

[Bill 17] Billel, B., Les Dolomies des Monts d'Aïn M'lila. Cas du Dj. Teioualt, Mémoire de magister, Université Constantine1, Algérie, 2017.

[Bouc 10] Boucif, F., Marouf-Khelifa, K., Batonneau-Gener I., Schott J., Khelifa, A., Preparation, characterisation of thermally treated Algerian dolomite powders and

application to azo-dye adsorption, Powder Technology, 201(3), 277-282, 2010, doi.org/10.1016/j.powtec.2010.04.013.

[Boun 18] Bounib, H., Elaboration et caractérisation micro structurale et mécanique des réfractaires a base de kaolin DD3 et la dolomite (5-20% poids), thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif1, Algérie, 2018.

[Brit 02] Brittain H. G., Particle-Size Distribution, The Problem of Sampling Powdered Solids, Pharmaceutical Physic, p. 67, 2002.

[Camp 17] Campos-M M., Campos-C R. J. I. J. E. R. A., Applications of quartering method in soils and foods, 7(1), 35-39, 2017, doi: 10.9790/9622-0701023539.

[Cars 94] Carson, RC, Simandl J., Kinetics of magnesium hydroxide precipitation from seawater using slaked dolomite, Minerals engineering, 7, 511-17, 1994, doi.org/10.1016/0892-6875(94)90164-3.

[Case 97] Caceres, PG., Attiogbe EK., Thermal decomposition of dolomite and the extraction of its constituents, Minerals Engineering, Elsevier, 10(10), 1165-76, 1997, doi.org/10.1016/S0892-6875(97)00101-5.

[Caye 35] Cayeux, L. J., les roches sédimentaires de France: Roches Carbonatées (Calcaires et dolomies), 1ére édition, Paris, France: Imprimerie Nationale, 627 p, 1935.

[Chai 04] Chaim, R., Shen Z., Nygren M., Transparent nanocrystalline MgO by rapid and low-temperature spark plasma sintering, Journal of Materials Research, 19, 2527-31, 2004, doi.org/10.1557/JMR.2004.0334.

[Chen 08] Chen, D., Jordan E. H., Gell M., Pressureless sintering of translucent MgO ceramics, Scripta Materialia, 59, 757-59, 2008, doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.06. 007.

[Chin 21] Chinthala, M., Balakrishnan A., Venkataraman P., Manaswini Gowtham V., Polagani R. K., Synthesis and applications of nano-MgO and composites for medicine, energy, and environmental remediation: a review, Environmental Chemistry Letters, 19(6), 4415-4454, 2021, doi.org/10.1007/s10311-021-01299-4.

[Chow 02] Chowdhury A. A., Rasul M.G., Khan M. M. K, Thermodynamic proce-sses and characterisation of dead burned magnesia: a review, Recent advances in Energy & Environment, 344-49, 2002.

[Cold 58] Goldsmith J. R., Graf D. L., Structural and compositional variations in some natural dolomites, Journal de géologie, 66(6): 678-693, 1958, doi.org/10.1086/626547.

[Criv 19] Crivellaro S., Guadagnini A., Arboleda D. M., Schinca D., Amendola V., A system for the synthesis of nanoparticles by laser ablation in liquid that is remotely controlled with PC or smartphone Review of Scientific Instruments, 90, 2019, doi.org/10.1063/1.5083811.

[Dai 22] Dai, S.,Wen Q., Huang F., Bao Y., Xi X., Liao Z., Shi J., Ou C., Qin J., Preparation and application of MgO-loaded tobermorite to simultaneously remove nitrogen and phosphorus from wastewater, Chemical Engineering Journal, 446: 136809, 2022, doi.org/10.1016/j.cej.2022.136809.

[Dana 22] Dana, J. D., Manual of mineralogy, BoD–Books on Demand, 460, November 2, 2022.

[De 09] De Viguerie L., Sole V. A., Walter P., Multilayers quantitative X-ray fluorescence analysis applied to easel paintings, Analytical bioanalytical chemistry, 395(7): 2015-2020, 2009, doi.org/10.1007/s00216-009-2997-0.

[Deer 13] Deer W. A., Howie R. A., Zussman J., An introduction to the rock-forming minerals, Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2013, doi.org/10.1180/DHZ.

[Demi 15] Demirci S., Öztürk B., Yildirim S., Bakal F., Erol M., Sancakoğlu O., Yigit R., Celik E., Batar, T., Synthesis and comparison of the photocatalytic activities of flame spray pyrolysis and sol–gel derived magnesium oxide nano-scale particles, Materials Science in Semiconductor Processing, 34: 154-61, 2015, doi.org/10.1016/j.mssp.2015.02.029.

[Derd 16] Derdour F. Z., Kezzar M., Khochemane L., Application de la méthode de taguchi pour l'étude de l'influence des paramétres de réglage sur l'efficacité de fonctionnement d'une machine de forage, 3rd International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution ICEMAEP2016, October 30-31, 2016, Constantine,Algeria.

[Doll 76] Dollimore D., Spooner P., Turner A., The bet method of analysis of gas adsorption data and its relevance to the calculation of surface areas, Surface Technology, 4(2), 121-160, 1976, doi.org/10.1016/0376-4583(76)90024-8.

[Dong 17] Dong, H., Unluer C., Yang E.-H., Al-Tabbaa A., Synthesis of reactive MgO from reject brine via the addition of NH_4OH, Hydrometallurgy, 169: 165-72, 2017, doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.01.010.

[Dong 18] Dong, H., Synthesis of reactive MgO from reject brine, thèse de doctorat, Université technologique de Nanyang, Singapour, 2018.

[Duon 19] Duong, T. H. Y., Nguyen, T. N., Oanh, H. T., Thi, T. A. D., Giang, L. N. T., Phuong, H. T., Anh, N. T., Nguyen, B. M., Quang, V. T., Le, G. T., Nguyen, T. V., Synthesis of magnesium oxide nanoplates and their application in nitrogen dioxide and sulfur dioxide adsorption, Chemistry, Hindawi, 4376429, 9p, 2019, doi.org/10.1155/ 2019/4376429.

[Dutt 17] Dutta, A., Fourier transform infrared spectroscopy, Spectroscopic methods for nanomaterials characterization, 73-93, 2017, doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00004-2.

[Elem 25] Elementarium, Oxyde de magnésium. (2025, 19 février). L'Elementarium. https://lelementarium. fr/product/oxyde-de-magnesium/, 2025.

[Fara 22] Faraji F., Alizadeh A., Rashchi F., Mostoufi, N., Kinetics of leaching: A review, Reviews in Chemical Engineering, 38(2): 113-148, 2022, doi.org/10.1515/revce-2019-0073.

[Farr 12] Farrukh, M. A., Atomic absorption spectrometry, BoD – Books on Demand, 1ére édition, 272, January 20, 2012.

[Ferr 09] Ferrini V., De Vito C., Mignardi S., Synthesis of nesquehonite by reaction of gaseous CO_2 with Mg chloride solution: Its potential role in the sequestration of carbon dioxide, Hazardous Materials Mignardi, 168: 832-37, 2009, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.103.

[Font 23] Fontana D., Forte F., Pietrantonio M., Pucciarmati S., Marcoaldi C., Magnesium recovery from seawater desalination brines: a technical review,

Environment, Development and Sustainability, 25: 13733-54, 2023, doi.org/10.1007/s10668-022-02663-2.

[Foud 22] Fouda A., Eid A.M., Abdel-Rahman M. A., El-Belely E. F., Awad M. A., Hassan S. El-D., Al-Faifi Z. E., Hamza M. F., Enhanced antimicrobial, cytotoxicity, larvicidal, and repellence activities of brown algae, Cystoseira crinita-mediated green synthesis of magnesium oxide nanoparticles, Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 10: 849921, 2022, doi:10.3389/fbioe.2022.849921.

[Ghas 17] Ghasemi-Kahrizsangi, S., Karamian E., Dehsheikh H. G., The impact of $ZrSiO_4$ nanoparticles addition on the microstructure and properties of dolomite-based refractories, Ceramics International, 43(16): 13932-13937, 2017, doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.122.

[Ghas 17] Ghasemi-Kahrizsangi S., Karamian E., Ghasemi-Kahrizsangi A., Desheikh H. G., Soheily A., The impact of trivalent oxide nanoparticles on the microstructure and performance of magnesite-dolomite refractory bricks, Materials Chemistry Physics, 193: 413-420, 2017, doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.03.001.

[Gold 17] Goldstein, J. I., Newbury D. E., Michael J. R., Ritchie N. W.M., Scott J. H. J., Joy D. C., Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, springer, 1493966766, springer, 2017, doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9.

[Gu 16] Gu K., Jin F., Al-Tabbaa A., Shi B., Tang C., Evaluation of sulfate resistance of calcined dolomite activated ground granulated blast furnace slag, Materials in Civil Engineering, 28(2): 04015135, 2016, doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.000139.

[Henr 03] Henrist C., Mathieu J-P., Vogels C., Rulmont A., Cloots R., Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in dilute aqueous solution, Journal of Crystal Growth, 249: 321-30, 2003, doi.org/10.1016/S0022-0248(02)02068-7.

[Hers 25] Hersh F. M., Soran A. A., Masood A.B., Comprehensive Overview of X-Ray Diffraction: Principles, Techniques, and Applications in Material Science. Technobius Physics, *3*(3), 0035, 2025, https://doi.org/10.54355/tbusphys/3.3.2025.0035.

[Hu 19] Hu Y., Guo Y., Sun J., Li H., Liu W., Progress in MgO sorbents for cyclic CO_2 capture: A comprehensive review, Materials Chemistry A, 7: 20103-20, 2019, doi.org/10.1039/C9TA06930E.

[Hwan 11] Hwang N., Barron A. R., BET surface area analysis of nanoparticles, The connexions project, 1, 2011.

[Isma 19] Ismail R. A., Mousa A. M., Shaker S.S., Pulsed laser deposition of nanostructured MgO film: effect of laser fluence on the structural and optical properties, Materials Research Express, 6: 075007, 2019, doi 10.1088/2053-1591/ab1208.

[Itat 06] Itatani K., Tsujimoto T., Kishimoto A., Thermal and optical properties of transparent magnesium oxide ceramics fabricated by post hot-isostatic pressing, European Ceramic Society, 26: 639-45, 2006, doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.06.011.

[Jagg 06] Jaggi N., Vij D., Fourier transform infrared spectroscopy, Handbook of Applied Solid State Spectroscopy, Springer, 411-450, 2006, doi.org/10.1007/0-387-37590-2_9.

[Jeev 17] Jeevanandam J., Chan Y. S., Danquah M. K., Calcination-dependent morphology transformation of sol-gel-synthesized MgO nanoparticles, Chemistry Select, 2: 10393-404, 2017, doi.org/10.1002/slct.201701911.

[Jin 11] Jin, T., He Y., Antibacterial activities of magnesium oxide (MgO) nanoparticles against foodborne pathogens, Nanoparticle Research, 13(12):6877-85, 2011, doi.org/10.1007/s11051-011-0595-5.

[Jin 14] Jin F., Al-Tabbaa A., Characterisation of different commercial reactive magnesia, Advances in cement research, 26(2): 101-113, 2014, doi.org/10.1680/adcr.13.00004.

[Jose 22] JOSEPH I. A., AJALA E. O., AHMED El-l. A., AJALA M. A., Optimization and kinetics Studies of the Dissolution of Dolomite in Sulphuric Acid (H_2SO_4) via Box-Behnken Experimental Design, Southern journal of Sciences, 30, 69-81, 2022, doi: 10.48141/SJS.v30.n33.2022.09_JOSEPH_pgs_69_81.

[Kash 11] Kashaninia F., Sarpoolaky H., Naghizadeh R., Bagheri A.R., Zamanipour M., Improving hydration resistance of magnesia-doloma refractories by iron oxide addition, Iranian Journal of Materials Science & Engineering, 8(4): 34-40, 2011.

[Kawa 13] Kawai S., Pina C. M., Bubendorf A., Fessler G., Glatzel T., Gnecco E., Meyer, E., Systematic study of the dolomite (104) surface by bimodal dynamic force microscopy in ultra-high vacuum, Nanotechnology, 24(5): 055702, 2013, doi 10.1088/0957-4484/24/5/055702.

[Koge 06] Kogel, J. E., Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses, 7th edition, Society for Mining, Metallurgy & Exploration (SME), 2006.

[Kord 00] Kordas, G., Sol–gel preparation of MgO fibers, Materials Chemistry, 10: 1157-60, 2000, doi.org/10.1039/B001015O.

[Kowa 14] Kowalczyk M., Application of Taguchi and Anova methods in selection of process parameters for surface roughness in precision turning of titanium, Advances in Manufacturing Science Technology, 38(2): 21-35, 2014, doi: 10.2478/amst-2014-0008.

[Kuan 19] Kuang M., Shang Y., Yang G., Liu B., Yang, B., Facile synthesis of hollow mesoporous MgO spheres via spray-drying with improved adsorption capacity for Pb (II) and Cd (II), Environmental Science Pollution Research, 26(18): 18825-18833, 2019, doi.org/10.1007/s11356-019-05277-w.

[Kuma 08] Kumar A., Kumar J., On the synthesis and optical absorption studies of nano-size magnesium oxide powder, Physics Chemistry of Solids, 69: 2764-72, 2008, doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.06.143.

[Kuma 09] Kumari L., Li W., Vannoy C. H., Leblanc R. M.,Wang, D.Z., Synthesis, characterization and optical properties of Mg $(OH)_2$ micro-/nanostructure and its conversion to MgO, Ceramics International, 35: 3355-64, 2009, doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.05.035.

[Kuma 11] Kumar A., Thota S., Varma S., Kumar J., Sol–gel synthesis of highly luminescent magnesium oxide nanocrystallites, Luminescence, 131(4): 640-648, 2011, doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.11.008.

[Lei 20] Lei S., Gan Y., Cao Z., Wang S., Zhong H., The preparation of high purity MgO and precision separation mechanism of Mg and Ca from dolomite, Mining, Metallurgy Exploration, 37(4): 1221-1230, 2020, doi.org/10.1007/s42461-020-00213-w.

[Leve 99] Levenspiel, O., Chemical reaction engineering, Industrial engineering chemistry research, John wiley & sons, 38(11): 4140-4143, 1999.

[Li 10] Li X., Ma C., Zhao J., Li Z., Xu S., Liu Y., Preparation of magnesium hydroxide nanoplates using a bubbling setup, Powder technology, 198(2): 292-297, 2010, doi.org/10.1016/j.powtec.2009.11.024.

[Li 13] Li G., Li Z., Ma H., Synthesis of aragonite by carbonization from dolomite without any additives, International Journal of Mineral Processing, 123: 25-31, 2013, doi.org/10.1016/j.minpro.2013.03.006.

[Li 13] Li G., Li Z., Ma H., Jiang X., Yao W., Preparation of magnesia nanoballs from dolomite, integrated Ferroelectrics, 145(1): 170-177, 2013, doi.org/10.1080/10584587. 2013.789301.

[Ma 14] Ma X., Ma H., Jiang X., Jiang Z., Preparation of magnesium hydroxide nanoflowers from boron mud via anti-drop precipitation method, Materials Research Bulletin, **56**: 113-118, 2014, doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.04.021.

[Mach 04] Machel, H., Concepts and models of dolomitization: a critical reap-praisal, Geological Society, London, Special Publications, 235(1): 7-63, 2004, doi.org/10.1144/GSL.SP.2004.235.01.02.

[Maji 20] Maji J., Pandey S., Basu S., Synthesis and evaluation of antibacterial properties of magnesium oxide nanoparticles, Bulletin of Materials Science, 43: 1-10, 2020, doi.org/10.1007/s12034-019-1963-5.

[Mant 14] Mantilaka M., Pitawala H., Karunaratne D., Rajapakse R., Nano-crystalline magnesium oxide from dolomite via poly (acrylate) stabilized magnesium hydroxide colloids, Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 443: 201-208, 2014, doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.11.020.

[Masu 06] Masuda H., Higashitani K., Yoshida H., Powder technology handbook, CRC press, 0429190182, 2006, doi.org/10.1201/9781439831885.

[Mcln 90] McIntosh R.M., Sharp J.H., Wilburn F.W., The thermal decomposition of dolomite, Thermochimica Acta, 165(2): 281-296, 1990, doi.org/10.1016/0040-6031(90)80228-Q.

[Melo 21] Melouki S., Synthèse, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs applications en élimination de polluants, thèse de doctorat, Faculté de science, Univérsité Mohamed Boudiaf M'sila, Algérie, 2021.

[Mesh 09] Meshkani F., Rezaei M., Facile synthesis of nanocrystalline magnesium oxide with high surface area, Powder Technology, 196(1): 85-88, 2009, doi.org/10.1016/j.powtec.2009.07.010.

[Mine 95] Mineralurgii, F. P., Possibility of utilizing Egyptian dolomite ores for production of magnesium oxide by acid leaching, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii**,** 29: 55-65, 1995.

[Miro 06] Mironyuk I.F., Gun'ko V.M., Povazhnyak M.O., Zarko V.I., Chelyadin V.M., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Janusz W., Magnesia formed on calcination of $Mg(OH)_2$ prepared from natural bischofite, Applied Surface Science, 252(12): 4071-4082, 2006, doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.06.020.

[Mo 14] Mo L., Deng M., Tang M., Al-Tabbaa, A., MgO expansive cement and concrete in China: Past, present and future, Cement concrete research, 57: 1-12, 2014, doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.12.007.

[Moha 10] Mohandes F., Davar F., Salavati-Niasari M., Magnesium oxide nanocrystals via thermal decomposition of magnesium oxalate, Physics Chemistry of Solids, 71(12): 1623-1628, 2010, doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.08.014.

[Morg 11] Morga, R., Changes of semifusinite and fusinite surface roughness during heat treatment determined by atomic force microscopy, Coal geology, 88(4): 218-226, 2011, doi.org/10.1016/j.coal.2011.10.009.

[Mors 90] Morse J. W., Mackenzie F. T., Geochemistry of sedimentary carbonates, Vol.48, Elsevier, 1990.

[Nema 14] Nemade K.R., Waghuley S.A., Synthesis of MgO nanoparticles by solvent mixed spray pyrolysis technique for optical investigation, Metals, 2014: 1- 4, 2014, doi.org/10.1155/2014/389416.

[Nenu 16] Nenuwa, O. B., Adetiloye, A., An assessment of laboratory sample splitting techniques, Engineering and Technology, 6(10), 358–364, 2016.

[Nguy 14] Nguyen T. C., Miska S., Saasen A., Maxey J., Using Taguchi and ANOVA methods to study the combined effects of drilling parameters on dynamic barite sag, Petroleum Science & Engineering, 121:126-133, 2014, doi.org/10. 1016/j.petrol.2014. 06.029.

[Nobr 20] Nobre J., Ahmed H., Bravo M., Evangelista L., De Brito J., Magnesia (MgO) production and characterization, and its influence on the performance of cementitious materials: A review, Materials, 13(21): 4752, 2020, doi.org/10.3390/ ma13214752.

[Odzi 17] Odziomek M. J., Colloidal Synthesis and Controlled 2D/3D Assemblies of Oxide Nanoparticles, Université de Lyon des sciences et technologies AGH (Cracovie, Pologne), Thèse de doctorat, 2017.

[Olsz 15] Olszak-Humienik M., Jablonski M., Thermal behavior of natural dolomite, Thermal Analysis Calorimetry, 119(3): 2239-2248, 2015, doi.org/10.1007/s10973-014-4301-6.

[Pach 22] Pachiyappan J., Gnanansundaram N., Sivamani S., Sankari N. P., Balakrishna P., Senthilnathan N., Kerga, G. A., Preparation and characterization of magnesium oxide nanoparticles and its application for photocatalytic removal of rhodamine B and methylene blue dyes, Nanomaterials, no. 1, 6484573, 2022, doi.org/ 10.1155/2022/6484573.

[Palm 91] Palmer, A. N., Origin and morphology of limestone caves, Geological Society of America Bulletin, 103(1): 1-21, 1991, doi.org/10.1130/0016-7606(1991)103 <0001:OAMOLC>2.3.CO;2.

[Pei 10] Pei L.-Z., Yin W.-Y., Wang J.-F., Chen J., Fan C.-G., Zhang Q.-F., Low temperature synthesis of magnesium oxide and spinel powders by a sol-gel process,

Materials Research, 13(3): 339-43, 2010, doi.org/10.1590/S1516-14392010000300010.

[Pere 21] Pereira H., Moura C.G., Miranda G., Silva F.S., Influence of liquid media and laser energy on the production of MgO nanoparticles by laser ablation, Optics Laser Technology, 142: 107181, 2021, doi.org/10.1016/j.optlastec.2021. 107181.

[Pila 17] Pilarska A. A., Klapiszewski Ł., Jesionowski T., Recent development in the synthesis, modification and application of Mg $(OH)_2$ and MgO: A review, Powder Technology, 319: 373-407, 2017, doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.009.

[Plan 25] Ministère des Mines de l'Algérie, 2025, Plan d'exploitation de la carrière de Teiouelt [Document interne].

[Ponn 13] Ponnaiah T., Ramasamy A., Synthesis of hierarchical structured MgO by sol-gel method, Nanotechnology Bulletin, 2(1): 130-06, 2013.

[Pult 19] Pultar M., Vidensky J., Sedlarova I., Study of the reaction between dolomite and nitric acid, hysicochemical Problems of Mineral Processing, 55, 2019, doi 10.5277/ppmp18140.

[Rahd 19] Rahdar S., Rahdar A., Zafar M. N., Shafqat S. S., Ahmadi S., Synthesis and characterization of MgO supported Fe–Co–Mn nanoparticles with exceptionally high adsorption capacity for Rhodamine B dye, Materials Research and Technology, 8(5): 3800-10, 2019, doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.06.041.

[Rao 12] Rao S. R., Padmanabhan G., Application of Taguchi methods and ANOVA in optimization of process parameters for metal removal rate in electrochemical machining of Al/5% SiC composites, Engineering Research and Applications, 2(3): 192-197, 2012.

[Rash 05] Rashad M.M., Baioumy H.M., Chemical processing of dolomite associated with the phosphorites for production of magnesium sulfate heptahydrate, Mineral Processing and Environmental Protection, 5(2), 74-183, 2005.

[Reed 83] Reeder R. J., Barber D. J., Carbonates: mineralogy and chemistry, Mineralogical Society of America Washington, DC, 11, 1983.

[Riga 23] Rigaku Corporation, 2023, ZSX Primus IV. Rigaku. https://rigaku.com/products/xrf-spectrometers/wdxrf/zsx-primus-iv

[Ruth 84] Ruthven D. M., Principles of adsorption and adsorption processes, John Wiley & Sons, 0471866067, 1984.

[Sabe 16] Sabet, M., Salavati-Niasari M., Fard Z. A., Synthesis and characterization of Mg $(OH)_2$ and MgO nanostructures via simple hydrothermal method, Synthesis Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, Nano-Metal Chemistry, 46(5): 681-686, 2016, doi.org/10.1080/15533174.2014.988826.

[Samt 01] Samtani M., Dollimore D., Wilburn F.W., Alexander K., Isolation and identification of the intermediate and final products in the thermal decomposition of dolomite in an atmosphere of carbon dioxide, Thermochimica Acta, 367: 285-295, 2001, doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00662-6.

[Schw 21] Schwab T., Niedermaier M., Aicher K., Elsässer M. S., Zickler G. A., Diwald O., Always cubes: A comparative evaluation of gas phase synthesis methods and precursor selection for the production of MgO nanoparticles, Open Ceramics, 6: 100104, 2021, doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100104.

[Seo 18] Seo S.-K., Kwon C-M., Kim F. S., Lee C.-J., Experiment and kinetic modeling for leaching of blast furnace slag using ligand, CO_2 Utilization, 27: 188-195, 2018, doi.org/10.1016/j.jcou.2018.07.015.

[Shah 19] Shah K. H., Ayub M., Fahad M., Bilal M., Amin B. A. Z., Hussain Z., Natural dolomite as a low-cost adsorbent for efficient removal of As (III) from aqueous solutions, Materials Research Express, 6(8): 085535, 2019, doi 10.1088/2053-1591/ab24f8.

[Shan 06] Shand, M. A., The chemistry and technology of magnesia, John Wiley & Sons, 2006.

[Solt 13] Soltani, M. T., Boutarfaia A., Achour S., Harabi A., Élaboration du réfractaire de l'oxyde de magnésium de haute pureté extrait de la dolomie, Plateforme algérienne des revues scientifiques-ASJP, Université de Constantine, 4(4): 83-88, 2014.

[Soma 16] Somarathna Y.R., Mantilaka M.M.M.G.P.G., Karunaratne D.G.G.P., Rajapakse R.M.G., Pitawala H.M.T.G.A., Wijayantha K.G.U., Synthesis of high purity calcium carbonate micro-and nano-structures on polyethylene glycol templates using

dolomite, Crystal Research Technology, 51(3): 207-214, 2016, doi.org/10.1002/crat.201500190.

[Song 11] Song X., Sun S., Zhang D., Wang J., Yu J., Synthesis and characterization of magnesium hydroxide by batch reaction crystallization, Frontiers of Chemical Science Engineering, 5(4): 416-21, 2011, doi.org/10.1007/s11705-011-1125-9.

[Suli 17] Sulistiyono E., Firdiyono F., Natasha N.C., Amalia Y., Comparison of dolomite crystal structure, calcinations dolomite and magnesium hydroxide in partial calcinations and slaking process, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing, 176(1): 012041, 2017, doi 10.1088/1757-899X/176/1/012041.

[Sun 15] Sun Q., Chen B., Wu X., Wang M., Zhang C., Zeng X.-F., Wang J.-X., Chen J.-F., Preparation of transparent suspension of lamellar magnesium hydroxide nanocrystals using a high-gravity reactive precipitation combined with surface modification, Industrial Engineering Chemistry Research, 54(2): 666-671, 2015, doi.org/10.1021/ie504265z.

[Sun 24] Sun X.-F., Zhang Y., Xie M.-Y., Mai L., Zeng E. Y., Calcite carbonate sinks low-density plastic debris in open oceans, Nature Communications, 15(1): 4837, 2024, doi.org/10.1038/s41467-024-49074-7.

[Sutr 11] Sutradhar N., Sinhamahapatra A., Pahari S. K., Pal P., Bajaj H. C., Mukhopadhyay I., Panda A. B., Controlled synthesis of different morphologies of MgO and their use as solid base catalysts, Physical Chemistry C, 115(25): 12308-12316, 2011, doi.org/10.1021/jp2022314.

[Tai 07] Tai C. Y., Tai C.-T., Chang M.-H., Liu H.-S., Synthesis of magnesium hydroxide and oxide nanoparticles using a spinning disk reactor, Industrial engineering chemistry research, 46(17): 5536-41, 2007, doi.org/10.1021/ie060869b.

[Trop 97] Tropf W. J., Calcium carbonate, calcite ($CaCO_3$). Handbook of Optical Constants of Solids, Elsevier, 701-715, 1997, doi.org/10.1016/B978-012544415-6.50126-6.

[Tuck 09] Tucker M. E., Wright V. P., Carbonate sedimentology, John Wiley & Sons, 2009.

[Waha 07] Wahab R., Ansari S.G., Dar M. A., Kim, Y. S., Shin H.S., Synthesis of magnesium oxide nanoparticles by sol-gel process, Materials Science Forum, 983-86. Trans Tech Publ, 2007, doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.558-559.983.

[Wang 12] Wang Z., Wang N., Li T., Cao Y., 3D numerical analysis of the arc plasma behavior in a submerged DC electric arc furnace for the production of fused MgO, Plasma Science Technology, 14(4): 321, 2012, doi 10.1088/1009-0630/14/4/10.

[Warr 00] Warren, J., Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations, Earth-Science Reviews, 52(1-3): 1-81, 2000, doi.org/10.1016/S0012-8252(00)00022-2.

[Wils 08] Wilson K., Hardacre C., Lee A. F., Montero J. M., Shellard L., The application of calcined natural dolomitic rock as a solid base catalyst in triglyceride transesterification for biodiesel synthesis, Green Chemistry, 10(6): 654-659, 2008, doi.org/10.1039/B800455B.

[Wu 14] Wu J., Du J., Gao Y.-M., Crystal growth morphology of magnesium hydroxide, Turkish Journal of Chemistry, 38(3): 402-412, 2014, doi 10.3906/kim-1209-7.

[Xion 14] Xiong Y., Wu B., Zhu J., Fan X., Cai P., Wen J., Liu X., Preparation of magnesium hydroxide from leachate of dolomitic phosphate ore with dilute waste acid from titanium dioxide production, Hydrometallurgy, 142: 137-44, 2014, doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.11.013.

[Xu 20] Xu, J., Lu D., Zhang S., Xu Z., Hooton R.D., Reaction mechanism of dolomite powder in Portland-dolomite cement, Construction Building Materials, 121375, 2020, doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121375.

[Yang 08] Yang Y.-F., Wu X.-F., Hu G.-S., Wang B.-B., Effects of stearic acid on synthesis of magnesium hydroxide via direct precipitation, crystal growth, 310(15): 3557-3560, 2008, doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.05.006.

[Ye 19] Ye H., Fu C., Yang G., Influence of dolomite on the properties and microstructure of alkali-activated slag with and without pulverized fly ash, Cement Concrete Composites, 103: 224-232, 2019, doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.05.011.

[Yild 10] Yildirim M., Akarsu H., Preparation of magnesium oxide (MgO) from dolomite by leach-precipitation-pyrohydrolysis process, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 44: 257-272, 2010.

[Yous 17] Yousefi S., Ghasemi B., Tajally M., Asghari A., Optical properties of MgO and $Mg(OH)_2$ nanostructures synthesized by a chemical precipitation method using impure brine, Alloys Compounds, 711: 521-529, 2017, doi.org/10.1016/j.jallcom. 2017.04.036.

[Yu 04] Yu, J. C., Xu, A., Zhang, L., Song, R., & Wu, L., Synthesis and characterization of porous magnesium hydroxide and oxide nanoplates, Physical Chemistry B, 108(1), 64-70, 2004, doi.org/10.1021/jp035340w.

[Yuan 15] Yuan Q., Lu Z., Zhang P., Luo X., Ren X., Golden, T. D., Study of the synthesis and crystallization kinetics of magnesium hydroxide, Materials Chemistry Physics, 162: 734-742, 2015, doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.06.048.

[Zhan 14]: Zhang, Y., Ma, M., Zhang, X., Wang, B., Liu, R., Synthesis, characterization, and catalytic property of nanosized MgO flakes with different shapes, Alloys and Compounds, 590: 373-379, 2014, doi.org/10.1016/j.jallcom.2013. 12.113.

[Zhan 20] Zhang X., Wei Y., Zuo J., Luo Y., Wang B., Yao W., Evolution of hydration process of cement-based material containing high volume of dolomite powder, Fullerenes, Nanotubes Carbon Nanostructures, 1-9, 2020, doi.org/10.1080/1536383X. 2020.1842739.