



RESEARCH ARTICLE

TRAITEMENT DU PHOSPHATE NATUREL DE LA TAPOA (NIGER) PAR DES ACIDES MINÉRAUX ET ORGANIQUES

Ousmane Mahamane Sani¹, Mamane Souley Abdoul Aziz², Abdou Gondah Ismaila², Zanguina Adamou¹ and Natatou Ibrahim¹

1. Département de Chimie, Faculté des Sciences et Technologie, Université de Niamey, BP 10662, Niamey, Niger.
2. Département de Chimie, Faculté des Sciences et Technologie, Université d'Agadez, BP 199, Agadez, Niger.

Manuscript Info

Manuscript History

Received: 10 September 2023
 Final Accepted: 14 October 2023
 Published: November 2023

Key words:-

Natural Phosphate, Dissolution, Mineralacid, Organicacid

Abstract

This study propose away for the development of hardly soluble natural phosphate. Thus it was carried out, the dissolution of natural phosphate from Tapoa (Niger) in solutions of mineral acids (nitric acid and sulfuric acid) and in solutions of organic acids (citric acid and ethylene diamine tetraacetic EDTA) in function of pH and attack time. The results obtained showed that the maximum rate of dissolved phosphorus as a percentage of phosphoric anhydride (P_2O_5) is 14.08% and 15.99% respectively in solutions of nitric acid and sulfuric acid at the concentration of 1 mol.L^{-1} after 7 hours of attack. In organic acid solutions, the dissolution rate is 4.67% and 5.17% respectively in citric acid and EDTA solutions at the same concentration. In addition, the dissolution rate decreases when the acid concentration decreases while it tends to increase with the attack duration regardless of the acid solution used (mineral or organic). Also, this dissolution rate is almost zero in solutions of organic acids when the concentration is $\leq 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Copy Right, IJAR, 2023,. All rights reserved.

Introduction:-

Le phosphore est l'un des trois éléments chimiques majeurs utilisés pour la fertilisation des sols (Isil et al., 2009; Bagayoko et al., 2011; Ettoumi et al., 2020) dont la principale source est les phosphates apatitiques. Mais la faible hydrosolubilité de ces derniers ne permet pas leur utilisation directe pour la fertilisation des sols à cause des minéraux accessoires ou des impuretés de la gangue dans les dépôts phosphatés (El mokhtar et al., 2008). Le traitement chimique ou biologique du minerai permet d'obtenir des engrais phosphatés minéraux et/ou organo-minéraux contenant du phosphore disponible pour les plantes (McClellan et al., 2004; Ousmane et al., 2017a; Zanguina et al., 2018). De nombreux travaux sur la dissolution des phosphates naturels ou de synthèse dans les acides conventionnels ont été effectués (Lukas et al., 2008; Koriko et al., 2010; Adel et al., 2012; Ousmane et al., 2017b). Le phosphate naturel de la Tapoa a fait l'objet d'un certain nombre de travaux notamment les études de la caractérisation du minerai dont les résultats ont permis de montrer qu'il s'agit d'un phosphate sédimentaire composé de 48,71% du quartz et des phases minérales phosphatées de 28,91% d'apatite, de 17,25% de la vivianite et de la turquoise à 5,11% (Ousmane et al., 2023). Cependant, le comportement du minerai de phosphate naturel de la Tapoa en milieu acide n'a pas fait l'objet d'étude à notre état de connaissance. Ce qui justifie le choix de cette étude dont l'objectif visé est de déterminer les conditions optimales de solubilisation du phosphate naturel du Niger en milieu acide et de suggérer des voies possibles d'application notamment celle de la fabrication des engrais phosphatés

Corresponding Author:- Ousmane Mahamane Sani

Address:- Département de Chimie, Faculté des Sciences et Technologie, Université de Niamey, BP 10662, Niamey, Niger.

hydrosolubles minéraux et organo-minéraux. En effet, la dissolution des phosphates naturels est la propriété donnant le plus d'information sur leur efficacité agronomique car elle conditionne la mise à disposition des ions ortho-phosphates aux plantes (Ousmane et al., 2017b).

C'est dans cette optique qu'il a été entrepris une étude de la dissolution du minerai de phosphate naturel de la Tapoa (Niger) par les acides conventionnels organiques et minéraux (acide sulfurique, acide nitrique, acide citrique et EDTA) dans ce travail. L'acide citrique étant un triacide organique utilisé pour tester la solubilité des phosphates naturels (FAO, 2004) et les acides sulfurique et nitrique étant des acides de référence pour la fabrication des intrants phosphatés.

Matériel Et Méthodes:-

Matériel:-

Matériau phosphaté utilisé

Dans cette étude, le matériau phosphaté utilisé est celui de la Tapoa (Niger) dont le gisement a été identifié dans les années 1980 par l'Office National de Recherche Géologique et Minière de Niger (Natatou et al., 2005). Les échantillons du laboratoire ont été obtenus à partir du minerai brut broyé et tamisé séparant la matière phosphatée des impuretés (figure 1). La composition chimique du produit a été établit par analyse chimique (Ousmane et al., 2023). Les résultats obtenus (tableau 1) ont montré une teneur en P_2O_5 de 18,20%, une teneur élevée de la silice (17,30%), une importante masse ferrale ($\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3$) de 30,12% et des traces de métaux lourds comme l'arsenic et le plomb. La caractérisation physicochimique du produit a permis de montrer qu'il s'agit d'un phosphate sédimentaire composé de 48,71% du quartz et des phases minérales phosphatées de 28,91% d'apatite, de 17,25% de la vivianite et de la turquoise à 5,11% (Ousmane et al., 2023).



Figure 1:- Photo de la poudre de phosphate de Tapoa.

Tableau 1:- Composition chimique du phosphate utilisé (Ousmane et al., 2023).

Eléments majeurs	%	Eléments traces	(ppm)
SiO ₂	17.30	V	200
CaO	9.50	Cr	0.4
MgO	0.84	Cu	561
K ₂ O	0.85	Zr	980
Na ₂ O	ND	Zn	97
TiO ₂	1.43	Ce	ND
SO ₃	ND	Pb	ND
P ₂ O ₅	18.20	CO ₃ ²⁻	NA
MnO	ND	Sb	200
Fe ₂ O ₃	3.22	Ga	ND
BaO	0.89	As	ND

SrO	4.01		Y	96
Al ₂ O ₃	26.90		Ni	ND
LI	16.60		F ⁻	<0.01

LI= Loss Of Ignition, ND= Not Detected, NA= Not Applicable

Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés au cours de ce travail sont d'origine commerciale. Leurs caractéristiques sont données au tableau 2.

Tableau 2:-Caractéristiques des produits utilisés.

Produits	Masse molaire [g·mol ⁻¹]	Densité [g·cm ⁻³]	Pureté [%]	Origine
Acide sulfurique	98	1,84	98	Sigma-Aldrich
Acide nitrique	63,01	1,33	52,5	Normapur
Acide citrique	192,124	1,66	99,7	Normapur
EDTA	292,24	-	99%	Normapur
Tartrate double d'antimoine et de potassium	333,93	-	99	Acros Organics
Molybdate d'ammonium [(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O]	1235,86	-	99	Acros Organics
Acide ascorbique	176,13	-	99,7	Normapur
Phosphate monopotassique	136,1	-	99	Sigma-Aldrich

Appareillage

Un spectrophotomètre d'absorption moléculaire pour le dosage du taux de P₂O₅ dissous et une balance analytique pour la mesure des masses ont été utilisés dans ce travail. Leurs caractéristiques sont données dans le tableau 3

Tableau 3:- Caractéristiques des appareils utilisés.

Appareils	Modèle	Producteur	Pays d'origine
Spectrophotomètre	CECIL 2011	CECIL Instruments	England
Balance analytique	Precisia 205 A	SWISS quality	Switzerland

Méthodes:-

Lixiviation acide

Une masse de 0,1 g de la poudre du minerai est introduite dans des béchers de 200 mL préalablement rincés à l'eau distillée. A chaque échantillon, 100 mL de solution acide ont été ajoutés puis le mélange est maintenu sous agitation à 500 tours.min⁻¹ à la température ambiante pendant des temps d'attaques différents. A la fin de l'agitation, le mélange est ensuite filtré en vue d'un dosage du taux de P₂O₅ dissous afin d'évaluer l'action de chaque solution acide sur le minerai de phosphate.

Solution complexante

La complexation des ions phosphates dissous au cours de l'attaque a été réalisée à l'aide d'une solution complexante. La méthode utilisée pour la préparation de cette solution est celle de Dabin modifiée (Mathieu et Piettain 2003). Ainsi une masse de 1,056 g d'acide ascorbique est dissoute dans 200 ml de réactif préparé à partir d'un mélange contenant 12 g de molybdate d'ammonium, 0,2908 g de tartrate d'antimoine et de potassium dissous dans 1 litre d'eau déminéralisée et 1 litre d'acide sulfurique 1N. Ce réactif se prépare à chaque usage.

Dosage du phosphore dissous

On introduit dans une fiole jaugée de 50 ml, 5 ml du filtrat, 8 ml de la solution complexante puis on fait le volume avec de l'eau distillée. Au bout de 10 minutes, les densités optiques sont mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption moléculaire (CECIL 2011) à la longueur d'onde de 860 nm selon le protocole de Dabin modifié (Mathieu et Piettain 2003). Pour une meilleure comparaison des résultats, les solutions étalons ainsi que les solutions des échantillons ont été étudiés dans les mêmes conditions.

Résultats:-

Action des solutions d'acide nitrique

Tout d'abord, la dissolution des phosphates naturels de la Tapoa par les solutions d'acide nitrique a été réalisée. Les résultats de cette étude (figure 2) indiquent que le taux de dissolution décroît lorsque le pH augmente. Aussi, on remarque que le taux de phosphore dissous est 14,08 % de P₂O₅ au pH = 0 au bout de 7 heures d'attaques. De plus, le taux de dissolution tend à augmenter avec la durée d'attaque (Figure 3).

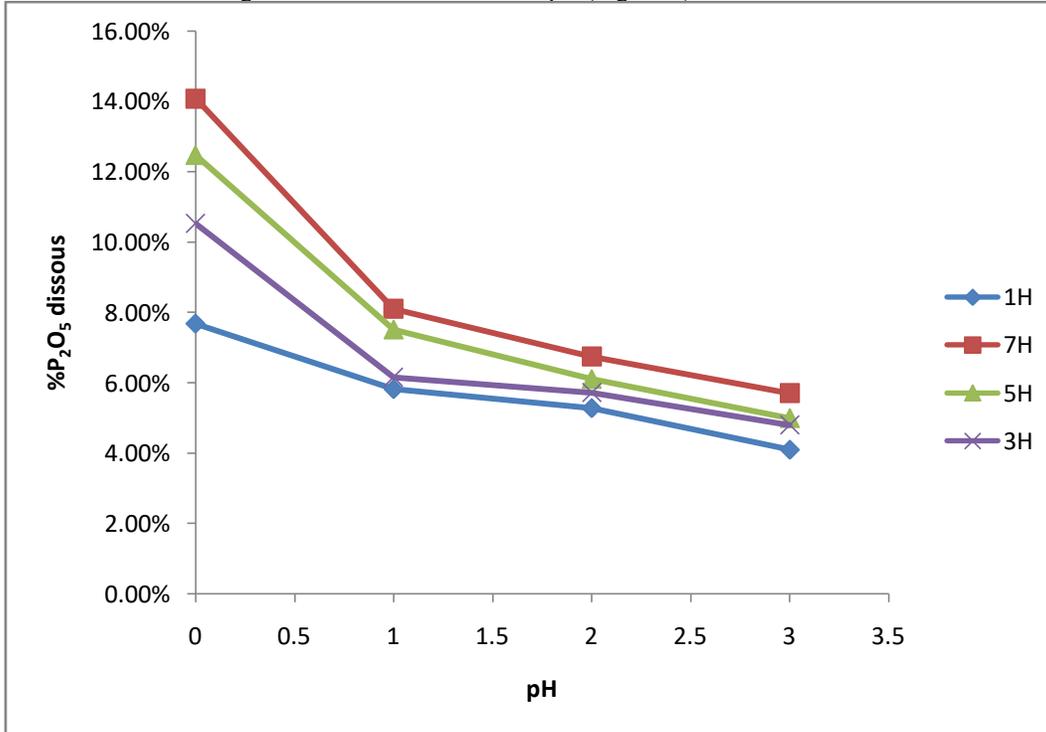


Figure 2:-Taux de P₂O₅dissous en fonction du pH par les solutions d'acide nitrique.

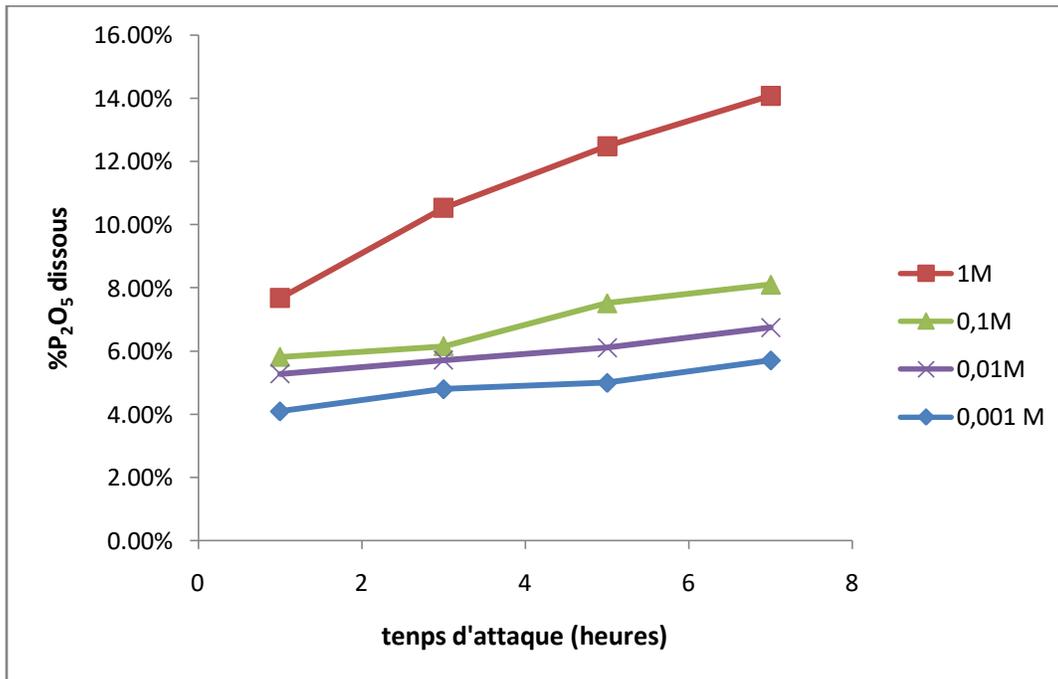


Figure 3:-Taux de P₂O₅dissous en fonction de la durée d'attaque par les solutions d'acide nitrique.

Action des solutions d'acide sulfurique

La dissolution des phosphates naturels de la Tapoa par les solutions d'acide sulfurique a permis d'obtenir les résultats indiqués à la figure 4 et 5. On remarque que l'évolution du taux d'anhydride phosphorique dissous est semblable à celle observée par attaque du minerai avec les solutions d'acide nitrique en fonction du pH et du temps d'attaque. Mais on note que le taux de dissolution est plus important que celui obtenu avec les solutions d'acide nitrique. Ce taux est de 16% de P_2O_5 au bout de 7 heures d'attaque.

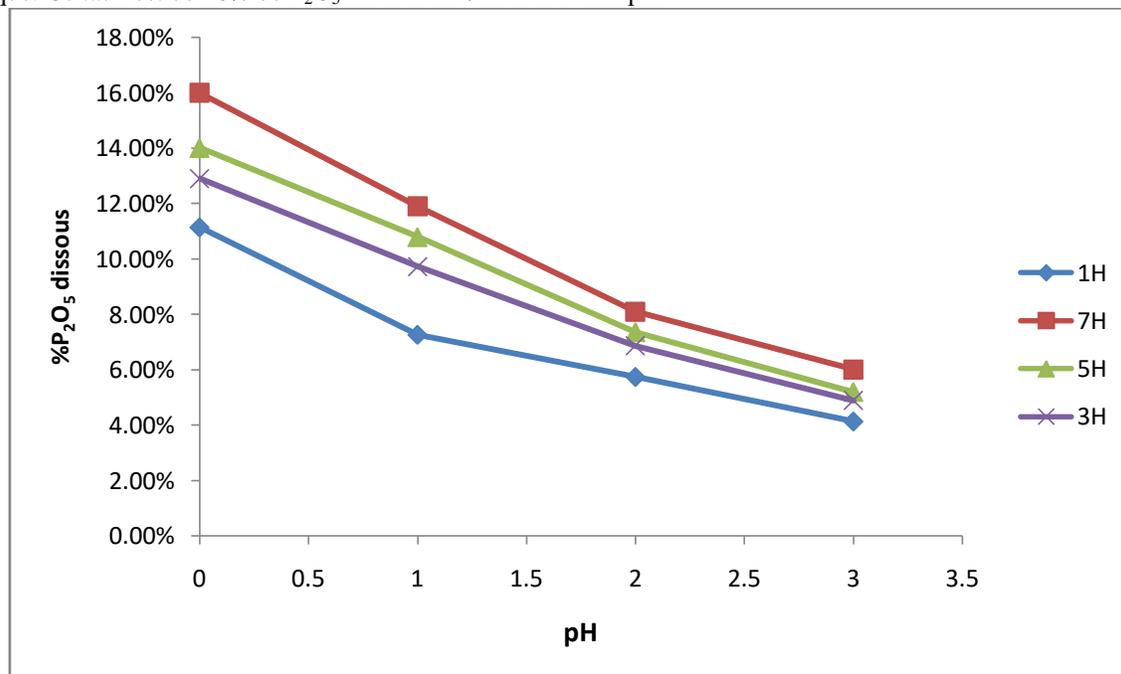


Figure 4:- Taux de P_2O_5 dissous en fonction du pH par les solutions d'acide sulfurique.

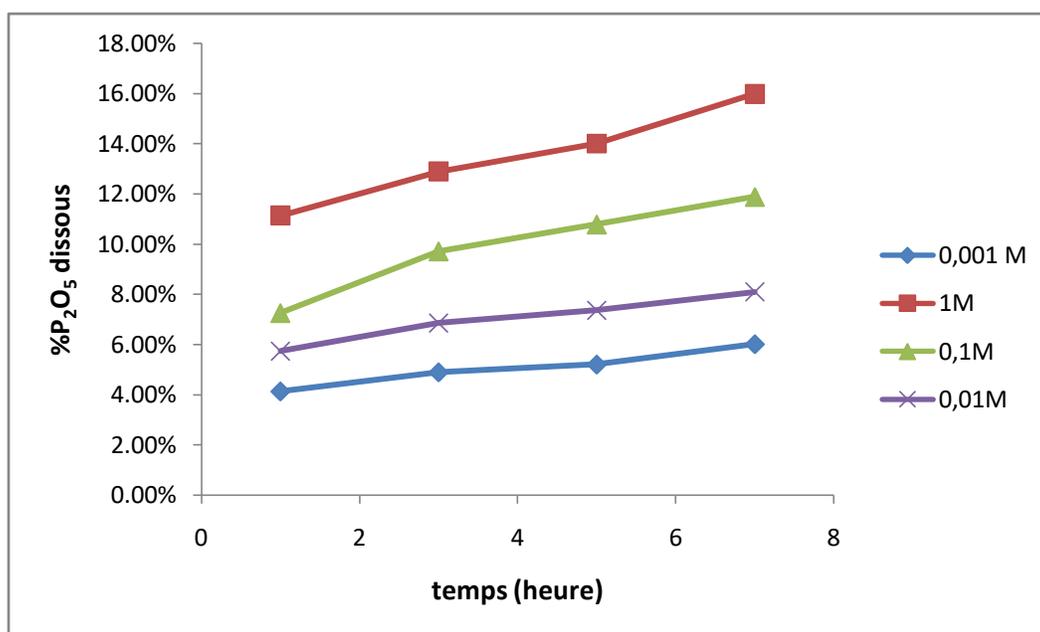


Figure 5:- Taux de P_2O_5 dissous en fonction de la durée d'attaque par les solutions d'acide sulfurique.

Action des solutions d'acide citrique

L'action des solutions d'acide citrique sur la dissolution des phosphates naturels de Tapoa a été également évaluée. Le taux de dissolution est très faible et décroît lorsque la concentration en acide diminue alors qu'il augmente avec

la durée d'attaque (figure 6). Ce taux est de 4,67% de P_2O_5 au bout de 7 heures d'attaque.

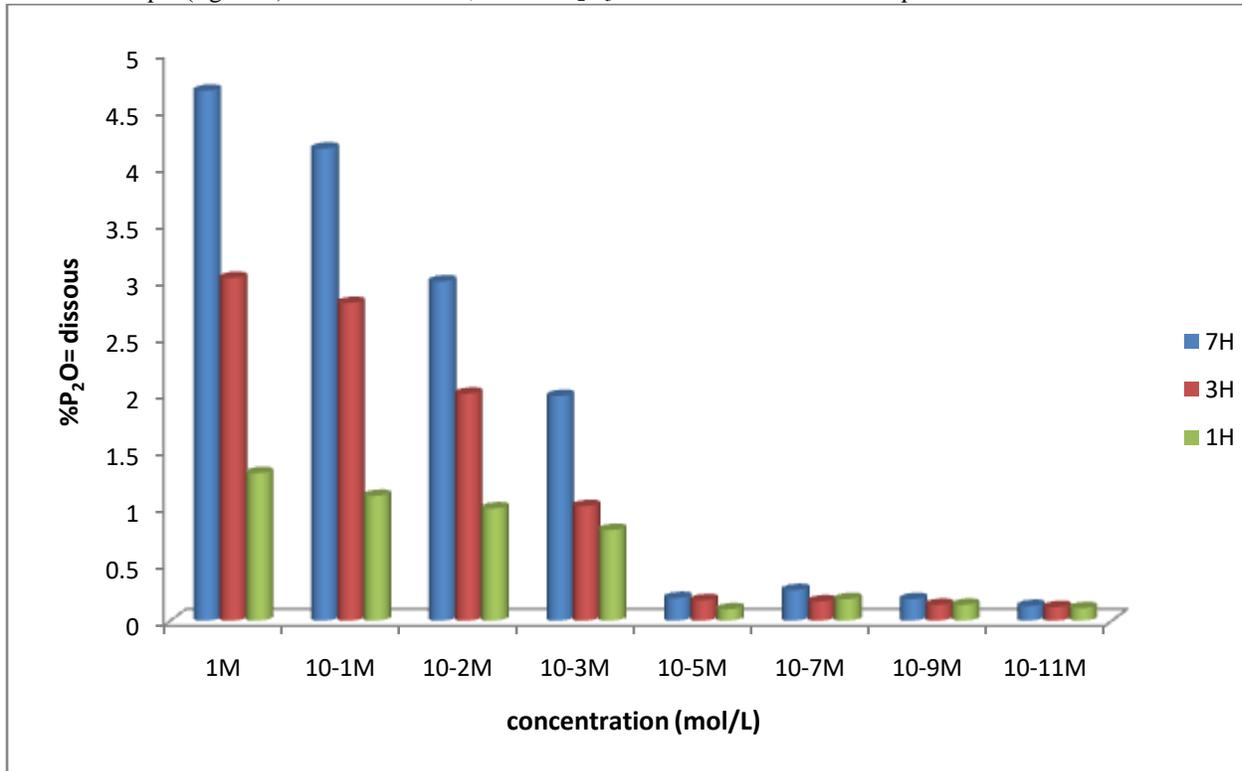


Figure 6:- Taux de P_2O_5 dissous en fonction de la concentration par les solutions d'acide citrique.

Action des solutions d'éthylène diamine tétra acétique (EDTA)

L'évaluation du taux d'anhydride phosphorique dissous dans les filtrats obtenus par dissolution du minerai dans les solutions de l'EDTA a été effectuée. Les résultats obtenus sont identiques à ceux observés dans le cas de la dissolution du minerai par les solutions d'acide citrique. Le taux de dissolution est également très faible avec seulement 5,17% de P_2O_5 pendant 7 heures (figure 7).

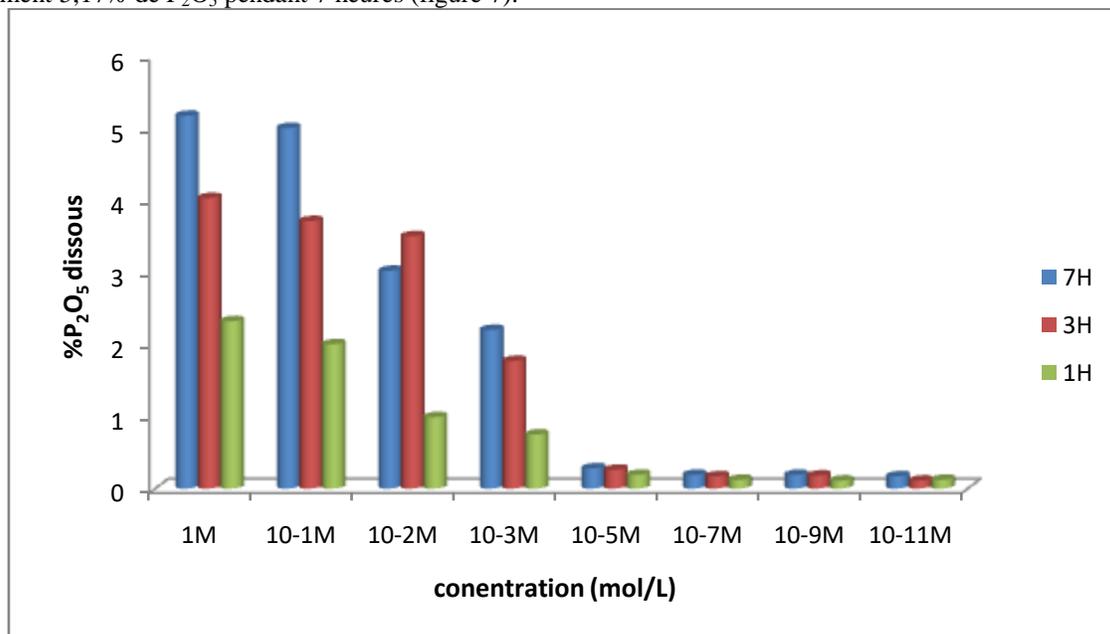


Figure 7:- Taux de P_2O_5 dissous en fonction de la concentration par les solutions de l'EDTA.

Discussion:-

Les résultats ci-dessus montrent des comportements identiques des deux acides minéraux d'une part et des deux acides organiques d'autre part vis-à-vis du minerai. Dans les acides minéraux, la dissolution du minerai est moyenne en milieu fortement acide et diminue lorsque le pH augmente. Le même comportement est observé dans les solutions d'acides organiques mais avec très peu de phosphore dissous en milieu fortement acide et une dissolution quasi nulle aux concentrations faibles. Le pouvoir de solubilisation des phosphates dans les acides minéraux est associé à une consommation des protons H^+ dans le milieu réactionnel (Koriko et al., 2010). Ce phénomène explique la dissolution du minerai dans les solutions d'acides minéraux (sulfurique et nitrique) aux pH faibles. De plus, l'acide sulfurique est le meilleur solvant pour la dissolution du minerai quelle que soit la concentration de la solution d'acide. Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'acide sulfurique étant un diacide, libèrent mieux les protons H^+ qui interagissent avec les ions phosphates et augmentent en conséquence la dissolution du minerai.

Ce pendant pour les solutions d'acide citrique et de l'EDTA, il faut ajouter en plus de l'influence des protons H^+ , le pouvoir chélateur des cations métalliques par les groupements carboxyliques et hydroxyle. En effet, il a été signalé que la dissolution des phosphates par les acides organiques est due en grande partie au pouvoir complexant des ions métalliques de l'apatite par les groupements carboxyliques et hydroxyles contenus dans ces acides (Agbegnigan et al., 2013; Ousmane et al., 2017b). Malgré ce pouvoir chélateur, la dissolution dans ces acides reste très faible.

D'une manière générale, la faible dissolution observée pourrait être due à la présence d'autres phases phosphatées dans le minerai comme la vivianite (phosphate du fer hydraté) et la turquoise (phosphate du cuivre et d'aluminium hydraté) qui ne favorisent pas la dissolution du minerai. Il faut ajouter en plus de cela, la présence importante des impuretés comme la masse ferrale ($\%Fe_2O_3 + \%Al_2O_3$) de 30,12% et la silice (17,30%) qui influencent la dissolution des apatites par les acides.

Conclusion:-

Le traitement des phosphates naturels de Tapoa par les solutions d'acides nitrique, sulfurique, citrique et EDTA a été réalisé. La détermination du taux de phosphore dissous par les différentes solutions d'attaques a été effectuée par le dosage du taux d'anhydride phosphorique (P_2O_5) dans les filtrats. L'effet de la concentration en acide et de la durée d'attaque sur la dissolution du minerai ont été mis en évidence. Les résultats ont montré que la dissolution du minerai est faible dans les acides minéraux (15,99% et 14,08% respectivement dans les solutions d'acides sulfurique 1M et nitrique 1M). Elle est très faible dans les solutions d'acides organiques quelque soit la concentration (5,17% et 4,67% respectivement dans l'EDTA et l'acide citrique). Il ressort de ces résultats que la solubilisation des phosphates naturels de Tapoa n'est pas du tout encourageante en milieu acide minéraux et organiques dans les conditions de ce travail. De ce fait, le minerai de ce phosphate nécessite un prétraitement pour réduire la quantité des minéraux accessoires tels que la silice et la masse ferrale. Aussi, un traitement du minerai par voie biologique (compostage) serait plus adapté qu'un traitement par les acides conventionnels.

Références:-

1. Adel, S. H., Shurooq, T. R., Haider, A. A. (2012). Phosphate Rock Treatment with Hydrochloric Acid for Increasing P_2O_5 Content. *Engineering and Technology Journal*, 30 : 67-76.
2. Agbegnigan, K., Moursalou, K., Tchegueni, S., Koledzi, K. E., Zonvide, E., Dihéénane, D. B., Tchangbedji, G., Mohamed, H. (2013). Étude de la compétitivité de complexation des métaux issus des phosphates naturels de Hahotoé-Kpogamé par les substances humiques. *Afrique Science*, 09 : 23-33.
3. Bagayoko M., Maman N., Palé S., Sirifi S., Taonda S. J. B., Traore S., Mason S. C., (2011) Microdose and N and P fertilizer application rates for pearl millet in West Africa, *African Journal of Agricultural Research*, 6(5), 1141-1150.
4. Ettoumi M., Jouini M., Neculit C. M., Bouhlel S., Coudert L., Haouech I., Benzaazoua M., (2020) Characterization of Kef Shfeir phosphate sludge (Gafsa, Tunisia) and optimization of its dewatering, *Journal of Environmental Management*, Volume 254, 109801. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109801>
5. El mokhtar El Ouardi., (2008) Étude de la calcination du phosphate clair de youssoufia (Maroc), *Afrique SCIENCE*, 04(2), 199 – 211.
6. FAO., (2004) Caractérisation et essais de solubilité des phosphates naturels. Rome : Edition de F Zapata et R.N Roy.

7. Koriko M., Zanguina A., Tchangbedji G., Mohamed E. M., Natatou I., Mohamed H., Mohamed S., (2010) Etude de la dissolution des phosphates de Hahotoé-Kpogamé (Togo) par les acides humiques naturels, J. Soc. Ouest-Afr. Chim., 030, 41-47.
8. Lukas, B., Dana, R., Ales, H., (2008) Kinetics of dissolution of calcium phosphate (Ca-P) bioceramics. Processing and Application of Ceramics, 2 : 57-62.
9. Mathieu, C., Piettain, F., (2003) Analyse chimique des sols : méthodes choisies. Paris : Edition Lavoisier/Tec & Doc.
10. McClellan G. H., Van Kauwenbergh S. J., (2004) Caractérisation des phosphates naturels. In Utilisation des phosphates naturels pour une agriculture durable. Bulletin FAO, Edition de F. Zapata et R. N. Roy., 13, 17 - 22.
11. Natatou. I., Zanguina. A., Ikhiri. K., Boos. A., Guille. J., Rastegar, F., Burgard, M., (2005) Caractérisation physico-chimique du phosphate naturel de Tahoua (Niger) ;Annales de Chimie-Sciences des Matériaux, 30 : 67-76.
12. Ousmane M. S., Zanguina A., Tchegueni S., Laouali S., Dan Lamso N., Natatou I., (2017a) Étude de la solubilisation des phosphates naturels de Tahoua (Niger) au cours de la biodégradation des résidus agroalimentaires, Afrique SCIENCE, 13(2), 179-189.<https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.06.005>
13. Ousmane M. S., Zanguina A., Natatou I., (2017b) Traitement des phosphates naturels de tahoua (Niger) par quelques acides conventionnels, European Scientific Journal, 13(24)176-185.
14. Ousmane M. S., Sanda B. A., Mamane S. A. A., Abdou G. I., Zanguina A., Natatou I., (2023) Physicochemical and mineralogical characterization of natural phosphate from Tapoa (Niger), J. Mater. Environ. Sci., 14(11), 1179-1186.
15. Zanguina A., Mella M. T., Addam k. S., Ousmane G., (2018) Development of Compost from Agro-food Residues : Analysis of the Crop Nutrients and Trace Elements, American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS), 43(1), 1-12.