جامعة سيدي محمد بن عبد الله بفاس
UNIVERSITÉ SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH DE FES

كلية العلوم والتقنيات فاس
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE FÈS

Centre d'Etudes Doctorales : Sciences et Techniques de l'Ingénieur

N° d'ordre : 49 /2021

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Mme : EL AGRI Asmae

Spécialité : Sciences et génie des Matériaux et des procédés

Sujet de la thèse : **Mise au point et optimisation d'un procédé de production d'engrais triple superphosphate enrichi en soufre élémentaire par les plans d'expériences.**

Thèse présentée et soutenue le 03/07/2021 devant le jury composé de :

Nom Prénom	Titre	Etablissement	
M.Fouad OUAZZANI CHAHDI	Professeur	Faculté des sciences et techniques de Fès	Président
M.AJANA Mohamed AZIZ	Professeur	Faculté des Sciences de Meknès	Rapporteur
M.MRANI Driss	Professeur	Faculté des Sciences et techniques Errachidia	Rapporteur
M.El Mestafa EL HADRAMI	Professeur	Faculté des sciences et techniques de Fès	Rapporteur
M. BOULAHNA Ahmed	Professeur	Faculté des sciences et techniques de Fès	Examinateur
M. EL ASRI Mohammed	Professeur	Faculté des sciences et techniques de Fès	Directeur de thèse
M.Abdeslam MELIANI	Professeur	Faculté des sciences et techniques de Fès	Directeur de thèse

M. Abdelkader ALOUANI	Vice-président, Groupe OCP	Invité
M. Anass HAFNAOUI	Directeur de la situation innovation, Groupe OCP	Invité

Laboratoire d'accueil : Chimie Organique Appliquée.

Etablissement : Faculté des Sciences et Techniques de Fès.

Résumé de la thèse

Ce travail de thèse a été consacré à l'étude de la dispersion du soufre élémentaire dans l'engrais phosphaté de type triple superphosphate. L'objectif est de produire un engrais riche en soufre élémentaire finement et uniformément dispersé.

L'étude bibliographique sur les procédés de dispersion du soufre dans les engrais nous a permis de répertorier les paramètres influents ledit procédé. Grace à un plan de criblage nous avons sélectionné les paramètres du procédé de dispersion du soufre ayant effet sur la dispersion des particules du soufre incorporées dans l'engrais triple superphosphate.

L'effet de plusieurs tensioactifs de nature différente a été évalué sur la dispersion des particules du soufre dans l'engrais phosphaté à l'aide d'un plan de criblage pour les mélanges. Cette étude de criblage a permis de sélectionner trois tensioactifs à partir desquels nous avons formulé un nouveau dispersant. Ce dernier nous a permis de préparer un TSP enrichi de particules du soufre de taille requise.

La qualité physique de l'engrais phosphaté enrichi en soufre, dans le cas de l'utilisation de la meilleure formulation d'additifs de dispersion a été bien examinée. Les différents tests de contrôle de la qualité physique de l'engrais : la granulométrie, la résistance à l'écrasement, la poussière dégagée et la prise en masse ; ont révélé des résultats très satisfaisantes.

Mots clés : Engrais phosphaté, Dispersion, Soufre, Formulation, Plans d'expériences, Plan de mélange, Tensioactif, Triple Superphosphate, Dispersants, Optimisation.

Abstract

This thesis is interested to develop a process for producing a triple superphosphate fertilizer enriched with finely and homogeneously dispersed elemental sulfur.

It is reported in the literature about sulfur dispersion process in fertilizers that there are several parameters influencing them. Thanks to a screening design we were able to select the ones that having an effect on the dispersion of the sulfur particles incorporated in the triple superphosphate fertilizer.

The effect of nine surfactants of a different type was studied on the dispersion of sulfur particles in TSP fertilizer by a screening mixture design. Thanks to this screening study it was possible to select three surfactants from which we formulated a new dispersant, which allowed us to produce an enriched TSP fertilizer with sulfur particles of the required size.

The physical proprieties of the sulfur-enriched phosphate fertilizer, prepared by using the new dispersant, has been made. It is noted that the various tests to control these physical proprieties of the fertilizer such: grain size, resistance to crushing, dust released and caking, gave the results in line with our requirements.

Key words: Phosphate fertilizer, Dispersion, Sulphur, Formulation, Experimental design methodology, Mixture design, Surfactant, Triple Superphosphate, Dispersant, Optimization.

Table des matières

LISTE DES FIGURES
LISTE DES TABLEAUX
LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : 5

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE 5

I. INTRODUCTION 6

II. GENERALITES SUR LES ENGRAIS 7

II.1 Généralités sur les engrais minéraux 7
II.1.1 Définition et classification 7
II.1.2 Le minerai phosphaté 9

II.2 Les types des engrais et leurs modes de fabrication 11
II.2.1 Les engrais phosphatés 11
II.2.2 Les engrais azotés 14
II.2.3 Les engrais potassiques 15

II.3 Aperçu sur l'activité du Groupe OCP pour la production des engrais 16

II.4 Le contrôle de la qualité physico-chimique des engrais 17

III. GENERALITES SUR LES TENSIOACTIFS 18

III.1 Définition et application 18

III.2 Classification des tensioactifs 20
III.2.1 Les tensioactifs anioniques 20
III.2.2 Les tensioactifs cationiques 20
III.2.3 Les tensioactifs non ioniques 20
III.2.4 Les tensioactifs zwitterioniques 21

III.3 Les caractéristiques des tensioactifs 22
III.3.1 Fonction d'un tensioactif 22
III.3.2 La théorie de DLVO : les méthodes de stabilisation par un tensioactif 24
III.3.3 Critères de compatibilités des tensioactifs 26

IV. GENERALITES SUR LA DISPERSION DU SOUFRE 28

IV.1 Généralités sur le soufre 28

IV.1.1 Définition ... 28
IV.1.2 Les principales applications du soufre ... 30
IV.1.3 La chimie du soufre ... 31
IV.1.4 La carence en soufre ... 33

IV.2 La dispersion du soufre dans diverses matrices ... 35

IV.3 La dispersion du soufre dans les engrais ... 38
IV.3.1 Introduction ... 38
IV.3.2 La coalescence des particules du soufre ... 38
IV.3.3 La dispersion des particules du soufre dans les engrais ... 39
IV.3.3.1 Le soufre dans les engrais : Point de vue agronomique ... 39
IV.3.3.2 Les propriétés du sol : ... 41
IV.3.3.3 La taille des particules du soufre dans les engrais : ... 42

V. CONCLUSION ... 48

CHAPITRE II : ... 49

ÉVALUATION DE L'EFFET DE CERTAINS PARAMETRES SUR LA DISPERSION DU SOUFRE ELEMENTAIRE DANS L'ENGRAIS TRIPLE SUPERPHOSPHATE ... 49

I. INTRODUCTION ... 50

II. MATERIEL ET METHODES ... 51

II.1 Procédé de fabrication de l'engrais TSP ... 51
II.1.1 Chimie de l'engrais TSP ... 51
II.1.2 Le taux d'acidulation ... 54
II.1.3 Le murissement et la granulation ... 55
II.1.3.1 La période de murissement ... 55
II.1.3.2 Le procédé de granulation ... 57
II.1.4 Séchage et stockage ... 58

II.2 Méthode de fabrication de l'engrais TSP enrichi en soufre ... 59
II.2.1 Aperçu sur le procédé de fabrication de l'engrais TSP-S ... 59
II.2.2 La méthodologie des plans d'expériences pour le criblage des paramètres ... 61
II.2.2.1 Rappel sur la méthodologie des plans d'expériences et le plan de criblage ... 61
II.2.2.2 Le plan de Plackett-Burman pour le criblage des paramètres de dispersion du soufre dans l'engrais triple superphosphate. ... 62

III. RESULTATS ET DISCUSSION ... 64

III.1 La matrice d'expériences de criblage ... 64

III.2 Plan expérimental de dispersion du soufre dans l'engrais triple superphosphate 66

III.3 Détermination des effets des facteurs du domaine expérimental 68
III.3.1 Calcul des coefficients des facteurs 68
III.3.2 Le modèle mathématique 69
III.3.3 L'approche de Pareto 69
III.3.4 Graph des effets 70

IV. CONCLUSION 72

CHAPITRE III : 74

FORMULATION D'UN NOUVEAU DISPERSANT DU SOUFRE ELEMENTAIRE DANS L'ENGRAIS TRIPLE SUPERPHOSPHATE. 74

I. INTRODUCTION 75

II. MATERIELS ET METHODES 76

II.1 Le réglage des paramètres du procédé de fabrication de l'engrais TSP 76

II.2 Les tensioactifs de dispersion du soufre dans l'engrais triple superphosphate .. 77

II.3 La méthodologie des plans d'expériences pour les mélanges 79
II.3.1 Le plan de criblage de mélange 79
II.3.2 Le plan de mélange 81

III. RESULTATS ET DISCUSSION 82

III.1 Test granulométrique des particules du soufre contenues dans l'engrais TSP... 82

III.2 Évaluation de l'effet de certains additifs sur la dispersion des particules de soufre élémentaire 84
III.2.1 Plan d'analyse expérimentale 84
III.2.2 Traitement statistique des résultats du plan de criblage de mélange 85

III.3 Formulation d'un nouveau dispersant du soufre dans l'engrais TSP 89
III.3.1 Le domaine expérimental 89
III.3.2 L'analyse des résultats de plan de mélange pour la dispersion du soufre dans l'engrais TSP 89
III.3.2.1 Plan expérimental 89
III.3.2.2 Traitement des données de plan de mélange 91
III.3.2.3 Validation statistique des résultats 92
III.3.2.4 Graphique de la réponse 96
III.3.2.5 Test de confirmation 99

IV. CONCLUSION 100

CHAPITRE IV : 102

LA CARACTERISATION DES PARTICULES DU SOUFRE DANS L'ENGRAIS TSP PAR GRANULOMETRIE LASER 102

I. INTRODUCTION 103

II. MATERIELS ET METHODES 104

II.1 La solubilisation de l'engrais TSP 104
II.1.1 Définition de la solubilisation des engrais 104
II.1.2 Condition de la solubilisation de l'engrais TSP 105
II.1.2.1 Paramètres expérimentaux 105
II.1.2.2 La méthode de solubilisation de l'engrais TSP 106

II.2 L'analyse par granulométrie laser 107
II.2.1 Définition 107
II.2.2 L'analyse par granulométrie laser de Malvern 109

III. RESULTATS ET DISCUSSION 110

III.1 Plan expérimental 110

III.2 Le traitement mathématique de plan expérimental 111
III.2.1 L'analyse des données de solubilités de l'engrais TSP 112
III.2.2 L'analyse de la taille des particules du soufre par granulométrie laser 113

IV. CONCLUSION 115

CHAPITRE V : 117

CONTROLE DE LA QUALITE PHYSIQUE DE L'ENGRAIS TSP-S 117

I. INTRODUCTION 118

II. MATERIELS ET METHODES 119

II.1 Nouveau plan de dispersion du soufre dans l'engrais TSP 119
II.1.1 Les constituants de mélange 119
II.1.2 Plan expérimental de mélange pour cinq constituants 119

II.2 Contrôle de la qualité physique de l'engrais TSP enrichi en soufre 120
II.2.1 Introduction 120
II.2.2 Le test d'analyse granulométrique 120

II.2.3 Test de dépoussiérage à lit fluidisé ... 121
II.2.4 Test de la résistance à l'écrasement ... 123
II.2.5 Test de la prise en masse ... 125

III. RESULTATS ET DISCUSSION ... 126

III.1 Résultats de la formulation de nouveaux dispersants du soufre dans l'engrais TSP 126
III.1.1 Plan de mélange à cinq constituants ... 126
III.1.2 Exploitation du modèle cubique réduit du plan de mélange à cinq constituants ... 129

III.2 Nouvelle formulation de trois constituants pour la dispersion du soufre dans l'engrais TSP ... 131
III.2.1 Plan de mélange à trois constituants avec contraintes ... 131
III.2.1.1 Introduction ... 131
III.2.1.2 Choix des constituants et leurs proportions ... 132
III.2.1.3 Plan expérimental de mélange ... 133
III.2.2 L'analyse des résultats de plan expérimental avec contraintes ... 134
III.2.2.1 La validation des données statistique ... 134
III.2.2.2 Les points tests de la formulation ... 136
III.2.2.3 La fonction de désirabilité ... 138

III.3 L'analyse des résultats par la technique de microscope électronique à balayage 139
III.3.1 Généralités sur la méthode ... 139
III.3.2 Étude de la surface de l'engrais TSP-S par microscopie électronique à balayage ... 141
III.3.2.1 Caractéristique de l'analyse par la méthode de MEB-EDS ... 141
III.3.2.2 Étude de la surface de l'engrais TSP-S sans additifs ... 142
III.3.3 L'analyse de la dispersion des particules dans l'engrais TSP par la méthode de MEB-EDS 143

III.4 Résultats de la caractérisation physique de l'engrais TSP-S ... 147
III.4.1 Introduction ... 147
III.4.2 Le test d'analyse granulométrique ... 148
III.4.3 Le test de dépoussiérage à lit fluidisé ... 150
III.4.4 Le test de la résistance à l'écrasement ... 150
III.4.5 Le test de la prise en masse ... 151

IV. CONCLUSION ... 152

CONCLUSION GENERALE ... 154

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES ... 157

ANNEXES : ... 179

Liste des figures :

Figure 1-1 : Principales voies de production des engrais phosphatés 8
Figure 1-2 : Situation locale des gisements de phosphates sédimentaires de Maroc 11
Figure 1-3: Réaction de la roche phosphatée Marocain avec l'acide sulfurique à 76% 13
Figure 1-4 : Rapport molaire N/P en fonction de la teneur en MAP-DAP 14
Figure 1-5: Les différentes classes des tensioactifs 21
Figure 1-6: L'évolution de la tension de surface d'une solution aqueuse en fonction de la concentration en tensioactifs 23
Figure 1-7: Mécanisme d'adsorption d'une particule d'argile en suspension ... 24
Figure 1-8: Profils schématiques des courbes de potentiel de l'interaction électrique double couche VR(H), l'interaction Van Der Waals VA(H) et l'interaction totale V(H)=VR(H)+VA(H) 25
Figure 1-9 : Soufre cristallisé de la mine de Bolivie 29
Figure 1-10 : Les états d'oxydation de soufre [87] 32
Figure 1-11: Forme moléculaire (S_8) de soufre élémentaire 33
Figure 1-12 : Culture de soja sans et avec soufre 34
Figure 1-13: Schématique d'une batterie de Lithium-Soufre dans l'état de charge et de décharge 36
Figure 1-14: Taux d'oxydation en fonction de la température dans deux types de sol (Nipawin et Asquith) [140] 41
Figure 1-15: Taux d'oxydation de SE en fonction du pH [141] 42
Figure 1-16: Effets de la constante 'a' et de la taille des particules sur le pourcentage de S^0 oxydé en fonction du temps. 46
Figure 1-17 : Temps d'oxydation pour différentes gammes de granulométrie de S^0 où la constante de vitesse a = 0,21 47
Figure 1-18 : Temps d'oxydation pour différentes gammes de granulométrie de S^0 où la constante de vitesse a = 0,12 47
Figure 2-19 : Les étapes d'un procédé de fabrication de l'engrais TSP 52
Figure 2-20 : L'aspect de l'engrais triple superphosphate avant maturation 56
Figure 2-21 : Montage laboratoire de granulation de l'engrais triple superphosphate 58
Figure 2-22 : Les étapes de procédé de fabrication de l'engrais TSP-S 59
Figure 2-23 : Agrégats de soufre élémentaire 60
Figure 2-24 : Schématisation de processus des plans d'expériences 61
Figure 2-25 : Stéréomicroscope utilisé pour la mesure de la taille des particules du soufre 64

Figure 2-26 : Observation au Stéréomicroscope de la morphologie des particules de soufre dans la bouillie de l'engrais TSP et des particules de soufre séparés. a) Grossissement x2, b) grossissement x5, c) grossissement x1 et d) grossissement x2. 67
Figure 2-27 : Diagramme de Pareto des effets individuels de la réponse..... 70
Figure 2-28 : Diagramme de Pareto des effets cumulés de la réponse 70
Figure 2-29 : L'effet des facteurs sur la taille des particules de soufre 71
Figure 3-30: Plan simplex pour trois constituants 80
Figure 3-31: Le passant cumulatif des particules de soufre en fonction de leurs tailles 83
Figure 3-32 : Boite à moustache de la distribution des particules de soufre dans l'engrais TSP 86
Figure 3-33: Profile de la réponse le long des axes principaux des neuf constituants 87
Figure 3-34 : Présentation graphique de plan de mélange 91
Figure 3-35 : Graphique de la probabilité normal des résidus 96
Figure 3-36 : Tracé de la réponse pour la taille des particules de soufre dans l'engrais TSP 97
Figure 3-37 : Graphique de contour 3D (a) et 2D (b) de la taille des particules de soufre élémentaire dans l'engrais TSP 98
Figure 3-38 : La surface de réponse de la formulation considérée 99
Figure 4-39 : La solubilisation de l'engrais TSP 107
Figure 4-40: L'aspect de la séparation après la centrifugation 107
Figure 4-41 : Présentation typique d'un système de diffraction laser 108
Figure 4-42: L'appareil de granulomètre laser de Malvern (Mastersizer 2000) 110
Figure 4-43 : Graphe de Pareto cumulé de test de solubilité 112
Figure 4-44: Graphe des effets de la réponse de taux de solubilité de l'engrais TSP 113
Figure 4-45 : Graphe de Pareto cumulé de la réponse de D (0.90)..... 114
Figure 4-46 : Étude graphique des effets de la réponse de D (0.90)..... 114
Figure 5-47: Tamiseuse à vibration pour l'analyse granulométrique 121
Figure 5-48 : Appareil à lit fluidisé pour la détermination de la poussière des engrais 122
Figure 5-49 : Cellule de mesure de la dureté des granules 124
Figure 5-50 : Appareil de mesure de la résistance à l'écrasement..... 124
Figure 5-51: Éléments de mesure de la prise en masse : a) Centrifugeuse ; b) Cellule de mesure de la dureté. 126
Figure 5-52: Boite à moustache de la taille des particules de soufre..... 128

Figure 5-53: Tracé de l'effet de chaque constituant de mélange sur la réponse 129
Figure 5-54: Variation de la taille des particules de soufre dans le plan des constituants X_1, X_2 et X_3 130
Figure 5-55: Variation de la taille des particules de soufre dans le plan des constituants X_3, X_4 et X_5 130
Figure 5-56: Variation de la taille des particules de soufre dans le plan des constituants X_4, X_5 et X_1 131
Figure 5-57: Domaine expérimental du plan de mélange avec contraintes 133
Figure 5-58 : Graphique de la probabilité normal des résidus pour trois constituants du mélange : Soprophor BSU, Antarox B/848 et Tergitol 15-S-15 135
Figure 5-59 : Représentation de surface de réponse : a et b=courbes d'isoréponse et courbe de réponse à 3D dans le plan des pseudos constituants et c= courbe d'isoréponse dans tout le domaine. 137
Figure 5-60 : La fonction de désirabilité 138
Figure 5-61 : Graphe de fonction de désirabilité de la réponse : taille des particules du soufre 139
Figure 5-62 : L'appareil d'analyse MEB-EDS 141
Figure 5-63 : Porte échantillon (couche de carbone) de la MEB-EDS 142
Figure 5-64 : Image de surface de l'engrais TSP-S par le détecteur ETD de la MEB-EDS 142
Figure 5-65 : Image de surface de l'engrais TSP-S par le détecteur CBS de la MEB-EDS 143
Figure 5-66 : Image MEB de la dispersion du soufre dans l'engrais TSP dans le cas de l'application de la formulation 144
Figure 5-67 : Spectre EDS de l'engrais TSP-S 145
Figure 5-68 : Cartographie élémentaire de l'engrais TSP-S : vue d'ensemble 146
Figure 5-69 : Cartographie élémentaire de l'engrais TSP-S : vue détaillée ... 146
Figure 5-70 : Profil granulométrique de l'engrais TSP-S 148
Figure 5-71 : Rendement de granulation de l'engrais TSP-S 149
Figure 5-72 : Taux de poussière de l'engrais TSP-S 150
Figure 5-73 : La dureté moyenne des granules de l'engrais TSP-S 151
Figure 5-74 : La prise en masse de l'engrais TSP-S 152

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Propriétés physico-chimique des engrais azotés 15
Tableau 1-2: Propriétés physiques de l'engrais et leur importance dans les différentes phases de son utilisation..... 17
Tableau 1-3: Exemple des tensioactifs et leur domaine d'application 22
Tableau 1-4: Valeur de HLB et mode d'application selon Griffin..... 28
Tableau 1-5: Répartition des principales origines du soufre élémentaire produit en 1995 29
Tableau 1-6 : L'effet de la taille des particules, du taux d'application et du temps d'incubation sur l'oxydation de S^0..... 44
Tableau 1-7: Constantes de vitesse pour l'oxydation du S élémentaire dans les îles du Nord et du Sud de la Nouvelle-Zélande 45
Tableau 2-8: La composition chimique de phosphate de Maroc (Site de Khouribga)..... 53
Tableau 2-9: Caractéristiques de l'engrais TSP..... 53
Tableau 2-10 : La composition chimique de l'acide phosphorique (42% en P2O5)..... 55
Tableau 2-11 : Le réglage des paramètres de plan Plackett-Burman..... 63
Tableau 2-12 : La matrice d'expérience de 10 facteurs 65
Tableau 2-13 : Le plan expérimental de Plackett-Burman avec la réponse..... 66
Tableau 2-14: La méthode de mesure de la taille des particules du soufre 68
Tableau 3-15 : Réglage des paramètres de procédé de dispersion du soufre dans l'engrais TSP 77
Tableau 3-16 : Caractéristiques des dispersants du soufre dans l'engrais TSP 78
Tableau 3-17: Les points de composition d'un plan de criblage de mélange... 81
Tableau 3-18: L'analyse granulométrique des particules du soufre 83
Tableau 3-19 : Le plan expérimental de criblage de mélange pour neuf constituants..... 84
Tableau 3-20 : Statistique de la réponse de plan de criblage de mélange..... 86
Tableau 3-21 : Plan d'expérimentation de mélange..... 90
Tableau 3-22 : Statistique de plan de mélange..... 91
Tableau 3-23 : L'analyse de la variance pour l'évaluation du modèle mathématique ajusté aux données expérimentales..... 93
Tableau 3-24 : Tableau d'ANOVA pour le plan de mélange 94
Tableau 3-25 : La réponse de test de confirmation..... 100
Tableau 4-26 : La solubilité de quelque type d'engrais 105
Tableau 4-27: Réglage des paramètres de solubilisation de l'engrais TSP 106
Tableau 4-28: Plan d'expérimentation de solubilisation de l'engrais TSP..... 111

Tableau 5-29: Les constituants de nouveau plan de mélange de dispersion du soufre dans l'engrais TSP 119
Tableau 5-30: Plan expérimental à cinq constituants de mélange pour la dispersion du soufre dans l'engrais TSP 127
Tableau 5-31: Domaine expérimental de plan de mélange avec contraintes .. 132
Tableau 5-32: Plan expérimental de mélange à trois constituants 133
Tableau 5-33 : L'analyse de la variance de réponse de Stéréomicroscope ... 134
Tableau 5-34 : Statistiques des coefficients de la réponse 135
Tableau 5-35 : Les points de confirmation des trois constituants de mélange 136
Tableau 5-36: La caractéristique de l'engrais pour une étude de la qualité physique 147

Liste des abréviations

ACP : Acide phosphorique

AS: Sulfate d'ammonium

BPL: Bone phosphate of lime

CM : Carré moyen

CMC : Concentration micellaire critique

CTAB : Cétyle Tri méthyl Ammonium Bromure

D.L : Degré de liberté

DAP : Di-ammonium phosphate

DLVO : Deryaguin-Landau-Verwey-Overbeek

ES : Soufre élémentaire

FAO : Food and agriculture organisation (Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture)

HLB : hydrophile-lipophile balance (Balance hydrophile lipophile)

HRC : Humidité relative critique

MAP : Mono-ammonium phosphate

MEB : Microscopie électronique à balayage

OFAT: One factor at time

OVAT: One variable at time

SC : La somme des carrées

SC_{lof} : La somme des carrés de manque d'ajustement (en anglais : sum of the square of the lack of fit)

SC_{pe} : La somme des carrés de l'erreur pure (en anglais : sum of the square of the pure error)

SCr : La somme des carrés des résidus

SCR : La somme des carrés de la régression

SCT : La somme des carrés totale

SDBS : Dodécyl Benzène Sulfonate de Sodium

SDS : Dodécyl Sulfate de Sodium

SSP: Simple superphosphate

TPL: Total phosphate of lime

TSP : Triple superphosphate

TSP-S : Triple superphosphate enrichi en soufre

TX-100 : Triton X-100

INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation des engrais est connue depuis l'antiquité, toutefois se sont les romains qui ont utilisé systématiquement le fumier pour enrichir les sols. Cette pratique ne reposait sur aucun fondement scientifique ; ce n'est qu'en 1860 que l'industrie des engrais chimiques a commencé à se développer, alors que le rôle fertilisant de certaines matières minérales était bien établi. Ces matières minérales, qui contient du phosphore, sont toujours irremplaçables dans l'agriculture, en raison du rôle que joue cet élément dans le développement et la croissance des plantes et aussi pour la rigidité de leurs tissus…etc. D'autres éléments, dites secondaires, peuvent être ajoutés aux engrais pour améliorer davantage les résultats. Parmi ces éléments, le soufre, qui est très essentiel pour tous les êtres vivants. Aussi il est l'un des éléments secondaires des engrais minéraux largement ajouté. Pour certaines industries, cet élément est considéré comme un levier de richesse car il entre dans la fabrication de plusieurs produits dont l'acide sulfurique vient en tête.

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé le soufre élémentaire pour enrichir l'engrais phosphaté de type triple super phosphate (TSP), car la carence en soufre affaiblit la croissance des plantes et le développement des cultures. Cet effet est d'autant plus important pour les cultures qui ont plus besoin du soufre pour leur croissance comme le colza, le blé, le poireau, le chou…etc. Ces produits utilisent le soufre pour la synthèse des acides aminés tel que la cystéine ($C_3H_7NO_2S$) et la méthionine ($C_5H_{11}NO_2S$). D'où vient la nécessité d'enrichir les engrais minéraux en soufre pour remédier à cette carence.

Le soufre élémentaire incorporé dans les engrais minéraux passe impérativement par une oxydation biologique en sulfate dans le sol avant que les plantes puissent en bénéficier.

Dans l'étude bibliographique, nous allons présenter les paramètres capables d'améliorer l'efficacité de l'oxydation du soufre en sulfate dans le sol. Nous allons aussi présenter les différents engrais minéraux et leurs modes de

fabrication. Ensuite, nous allons introduire les différents types des tensioactifs utilisés comme dispersants. Enfin, nous allons exposer les différents travaux effectués pour la dispersion du soufre dans différentes matrices y compris les engrais minéraux.

Le processus d'enrichissement de l'engrais triple superphosphate en soufre élémentaire est très compliqué, car il dépend de plusieurs paramètres. Depuis plusieurs années, les chercheurs ont proposé différentes approches pour rendre facile et efficace la dispersion du soufre dans les engrais. Ces approches sont basées sur l'optimisation des paramètres du procédé de production de l'engrais enrichi en soufre. A notre tour, nous avons proposé dans le 2^{éme} chapitre de ce travail, une étude des paramètres du processus de fabrication de l'engrais triple superphosphate enrichi en soufre. L'objectif consistait à déterminer le réglage des paramètres permettant une meilleure dispersion du soufre dans l'engrais phosphaté.

Une oxydation rapide des particules du soufre en sulfate dans le sol, exige une taille des particules du soufre plus fine dans les engrais. L'une des approches utilisées pour réduire la taille des particules du soufre est d'utiliser les tensioactifs. Ces derniers empêchent la coalescence des particules et diminuent donc la taille de celles-ci.

Les chapitres 3 et 5 de ce travail, présentent un groupe de différents types de tensioactifs testés pour la dispersion du soufre élémentaire dans l'engrais TSP. Certains tensioactifs ont bien montré un effet très favorable de la dispersion des particules du soufre. La caractérisation de la taille des particules du soufre entamée dans ce travail repose sur l'utilisation d'un Stéréomicroscope.

Dans le chapitre 4, nous avons essayé de mettre au point une méthode alternative, la granulométrie laser, pour la masure de la taille des particules du soufre dans l'engrais enrichi.

Les outils chimiométrique sont élaborés pour conduire et exploiter des processus impliquant plusieurs facteurs simultanément ou pour développer des

modèles complexes. Les plans d'expériences sont des outils puissants de la chimiométrie. Ils sont utilisés dans de nombreux domaines pour résoudre les problèmes complexes de réglage et d'optimisation.

Les plans d'expériences sont introduits dans toutes les phases de traitement de ce sujet de thèse afin de bien maitriser statistiquement le processus de dispersion du soufre dans l'engrais phosphaté. Nous avons utilisé le plan de criblage de type Plackett et Burman dans le chapitre 2 de ce travail, pour déterminer les facteurs pertinents de la dispersion du soufre dans l'engrais TSP, tout en réduisant le nombre d'expérimentation. De même, dans le chapitre 4 nous avons utilisé aussi le plan de criblage de Plackett et Burman pour déterminer les conditions de solubilisation de l'engrais TSP en vue de l'extraction des particules du soufre et de les analyser par la méthode de granulométrie laser.

Nous avons aussi utilisé un plan de criblage de mélange pour évaluer l'effet de la proportion de plusieurs produits, dans une formulation, sur la réponse expérimentale. Puis nous avons utilisé un plan de mélange à trois constituants pour formuler plusieurs dispersants des particules du soufre dans l'engrais TSP. Les modules postulés à priori de ces formulations ont été validé statistiquement par les différents tests statistiques nécessaires pour ce genre d'étude.

Ce présent travail de thèse s'inscrit dans le cadre de l'appel à projets R&D autour des phosphates. Le projet s'intitule : « Développement d'additifs OCP pour l'amélioration de la qualité physique des engrais », Project ID *VAL-ELS-01/2017*.

Les travaux de cette thèse ont été réalisé dans le laboratoire de chimie organique appliqué de la Faculté des sciences et techniques de Fès (FST) en collaboration avec le laboratoire recherche et développement, unité de recherche fertilisante à l'OCP Jorf Lasfar.

CHAPITRE I :

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

Le soufre est l'un des éléments les plus importants et les plus nutritifs des plantes. Cet élément joue un rôle très essentiel dans le développement des cultures et surtout pour certains produits agricoles, ayant un important besoin en soufre comme le colza et les céréales. D'où l'intérêt vient d'enrichir les engrais minéraux en soufre [1].

Les procédés développés dans les dernières décennies [2] mettent l'accent sur l'incorporation du soufre dans les engrais, sous deux formes : élémentaire ou sous forme sulfates [2]. Par ailleurs, plusieurs chercheurs [3]–[5] recommandent d'enrichir les engrais avec du soufre élémentaire, en raison de la grande mobilité des sulfates dans le sol et de leur détachement facile de la zone des racines. Ceci rend ce nutriment inaccessible aux plantes. Par contre, le soufre élémentaire (S^0) est mieux utilisé par les plantes car il s'oxyde en sulfates par les bactéries du sol pendant toute la saison de culture. D'ailleurs, la cinétique d'oxydation dépend parfaitement de la taille des particules du soufre [6].

Les procédés menés pour l'enrichissement des engrais en soufre sont multiples et très variés. De nombreuses technologies sont utilisées pour mieux disperser le soufre dans les engrais [7], [8]. Par ailleurs, l'application des produits dispersants est la solution la mieux adaptée pour répondre à cette problématique.

D'autre part, la qualité physique des engrais est très importante pour le producteur que pour l'agriculteur. Un engrais de bonne qualité physique et bien déterminée assure une application facile, rapide, uniforme et moins coûteuse. De nombreux tests de contrôle de la qualité physico-chimique des engrais se sont développés pour s'assurer de la qualité physique des engrais [9].

Dans ce chapitre bibliographique, nous allons tout d'abord définir les types d'engrais phosphatés, leurs caractérisations et les mesures effectuées pour le contrôle de la qualité physicochimique. Ensuite, nous présenterons les différents types des tensioactifs ainsi que leurs propriétés en solution aqueuse. Finalement,

nous donnerons un bref aperçu sur le soufre, son importance dans l'agriculture et son utilisation dans les différentes matrices en générale et dans les engrais en particulier.

II. Généralités sur les engrais

II.1 Généralités sur les engrais minéraux

II.1.1 Définition et classification

Un engrais est une substance minérale, organique ou un mélange minéral-organique destinée à fournir aux plantes, un ou plusieurs éléments nécessaires à son développement. Si le sol est en manque d'un seul élément indispensable à la croissance des plantes, le rendement des cultures sera limité.

Les engrais permettent souvent de doubler et voir même de tripler le rendement des cultures. Les résultats de plusieurs essais [10], effectués dans le cadre du programme engrais de la FAO chez les agriculteurs de 40 pays, ont montré que la moyenne pondérée des rendements pour la culture du blé augmente d'environ 60% dans le cas du meilleur traitement au niveau de l'utilisation des engrais. Cette augmentation varie évidemment en fonction de type de culture et d'une région à l'autre.

Les principaux macronutriments des engrais sont l'azote (N), le phosphore (P) et le potassium (K). D'autres importants éléments sont l'aluminium (Al), le calcium (Ca), le magnésium (Mg) et le soufre (S). Les engrais contiennent également des micronutriments tels que le zinc (Zn) et le molybdène (Mo). La concentration des principaux nutriments est mesurée en pourcentage massique, alors que la concentration en micronutriments est exprimée en parties par million (ppm). Les macroéléments sont nécessaires en grandes quantités (varient de 1 à 500 g/ha) et des applications importantes peuvent être indispensables au développement des cultures si le sol est carencé en un ou plusieurs de ces éléments [11].

De plus, le sol peut être pauvre en éléments nutritifs, soit naturellement soit à cause des retraits de cultures sur plusieurs années. Aussi le sol peut être appauvri à cause de la culture massive des variétés à grand rendement qui sont très exigeantes en éléments nutritifs. Au contraire, de petites quantités de microéléments et d'oligo-éléments sont suffisantes pour une croissance normale des plantes lorsque le sol n'est pas en mesure de les fournir [10], [12].

Nous présentons sur la figure 1-1, les différentes voies de production des engrais phosphatés [13].

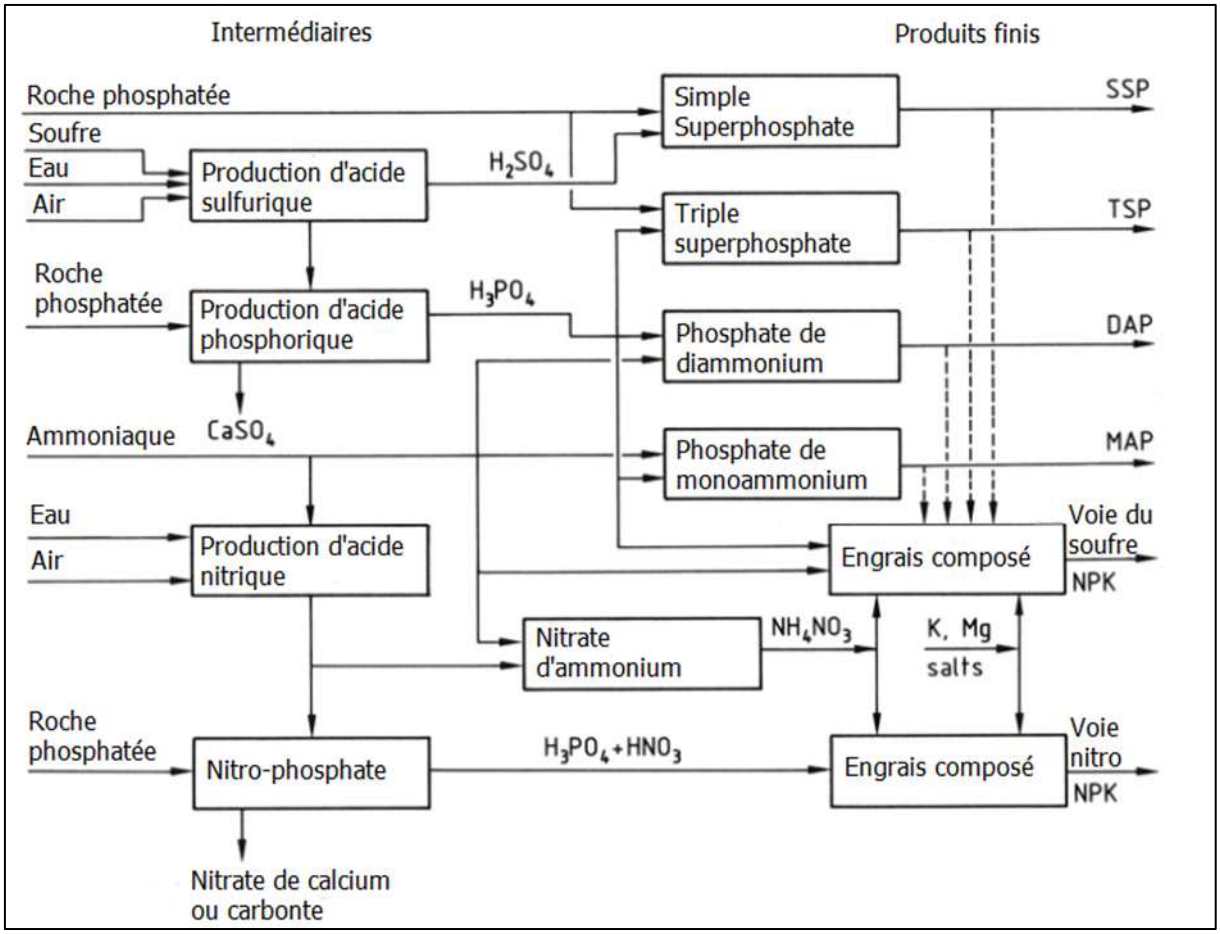


Figure 1-1 : Principales voies de production des engrais phosphatés

Les engrais sont généralement classés en termes de leur composition chimique [11] :

- **<u>Les engrais organiques :</u>** ils sont constitués de déchets provenant de l'élevage (fumier stable, lisier), de la décomposition des plantes (compost,

tourbe) ou du traitement des déchets (ordures compostées, boues d'épuration).

- **Les engrais synthétiques :** ils sont des produits dont la fonction principale est d'améliorer les propriétés physico-chimiques des sols, par exemple la friabilité et le transport de l'eau et de l'air.

Les engrais se distinguent aussi en fonction de leur teneur en éléments nutritifs [11]:

- **Les engrais purs ou simples :** ils ne contiennent généralement qu'un seul élément nutritif primaire.
- **Les engrais composés :** (complexes ou multi-nutriments) ils contiennent plusieurs nutriments primaires et parfois aussi des micronutriments.
- **Les engrais en micronutriments :** ils contiennent des nutriments dont les plantes ont besoin en petites quantités, contrairement aux macronutriments.

Le phosphore contenu dans les engrais est fourni sous forme d'orthophosphate PO_4^{3-}. Mais sa teneur est généralement exprimée en pourcentage massique de pentoxyde de phosphore (P_2O_5). Simultanément, les teneurs en potassium, magnésium et calcium sont exprimées en pourcentage massique de leurs oxydes : oxyde de potassium (K_2O), oxyde de magnésium (MgO) et oxyde de calcium (CaO) [13].

II.1.2 Le minerai phosphaté

Le minerai phosphaté est pratiquement la seule matière première des engrais phosphatés. Il est à noter que le minerai de phosphate est utilisé à hauteur d'environ 85% pour la production des engrais [13].

Le minerai phosphaté sédimentaire (phosphate précipité de l'eau de mer et des os) est la principale source des phosphates. Cependant, les minerais phosphatés magmatiques (ignées) sont aussi importants. Il contient des phosphates de calcium comme apatites, principalement les fluorapatites.

L'apatite est le nom de groupe de la série des minéraux dont la fluorapatite représente la structure de base de formule empirique : $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ [14], [15].

Le phosphate sédimentaire, appelé phosphorite, est un mélange hétérogène de petites cristallites, dont la composition chimique est très variée de la francolite minérale. Les substitutions carbonatées jouent un rôle important dans la formation des francolites. Les phosphorites sont de loin la plus importante source de la roche phosphatée au monde. La formule générale de la francolite est la suivante :

$$Ca_{10-a-b-c}Na_aMg_b(PO_4)_{6-x}(CO_3)_{x-y-z}(CO_3)F_y(SO_4)_2F_2$$

Avec x = y + a + 2c et c présente la position vacante de Ca dans le réseau [14].

Dans la commercialisation du minerai phosphaté, la teneur en phosphore est calculée en pourcentage massique du phosphate tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$. Cette teneur est exprimée en phosphate osseux de chaux (Bone Phosphate of Lime : BPL) ou en phosphate total de la chaux (Total Phosphate of Lime : TPL). Ainsi, pour simplifier la relation entre le BPL et la fluorapatite, la formule de la fluorapatite est parfois exprimée en $3Ca_3(PO_4)_2 .CaF_2$. Les relations qui lient le BPL, P_2O_5, P ainsi que H_3PO_4 sont [13] :

BPL	$2,185 * P_2O_5 = 5,008 * P$
P_2O_5	$0,458 * BPL = 2,291 * P = 0,724 * H_3PO_4$
P	$0,2 * BPL = 0,436 * P_2O_5 = 0,316 * H_3PO_4$

Le Maroc est le pays qui dispose des plus grandes réserves de phosphate au monde. Environ 72,4% des gisements. Le reste des gisements se trouvent en Chine, au moyen orient et aux Etats Unies. La figure 1-2, présente les sites de production des phosphates au Maroc [16].

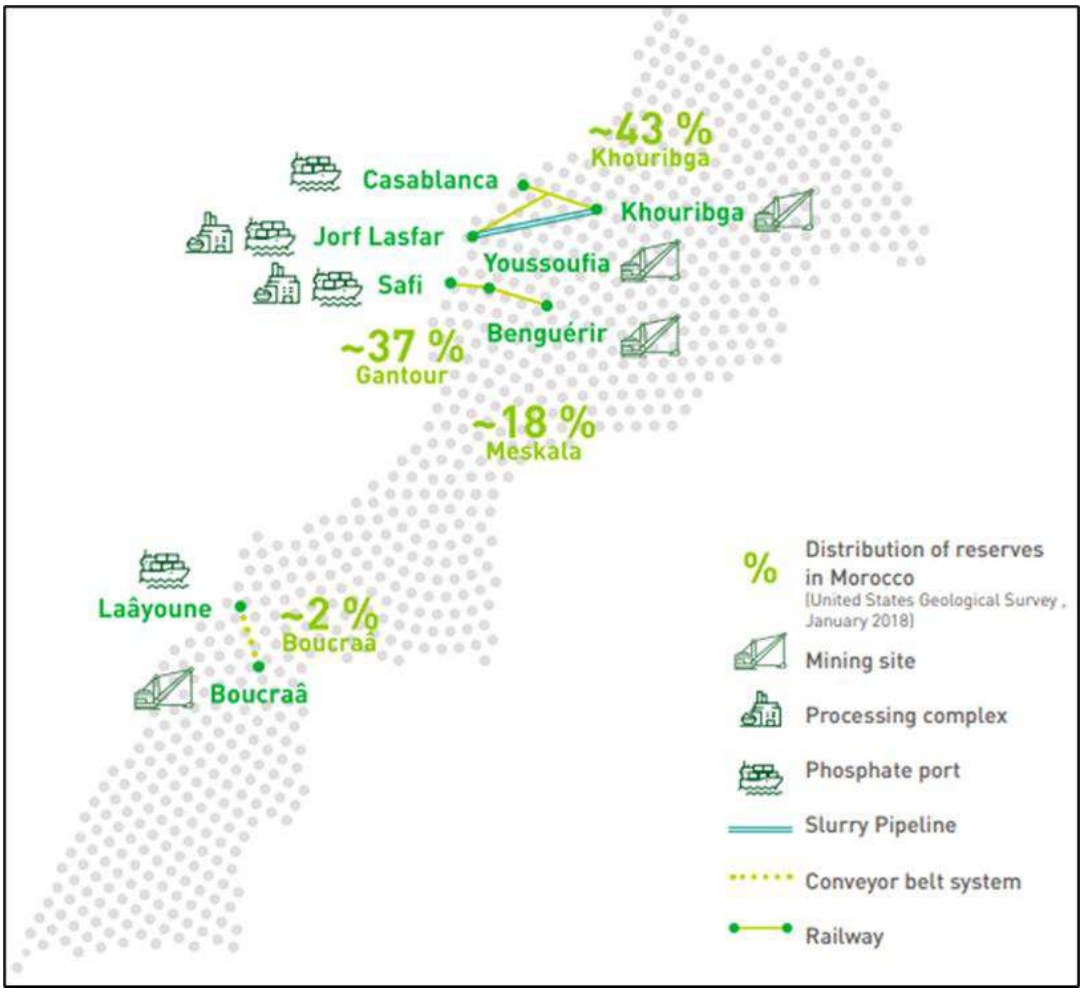


Figure 1-2 : Situation locale des gisements de phosphates sédimentaires de Maroc

II.2 Les types des engrais et leurs modes de fabrication

La fabrication des engrais minéraux, nécessite le mélange de plusieurs matériaux pour produire des fertilisants qui diffèrent entre eux essentiellement par leurs compositions. En générale, les engrais sont classés en trois catégories : les engrais phosphatés, les engrais azotés et les engrais potassiques [17].

II.2.1 Les engrais phosphatés

L'engrais superphosphate est le premier engrais phosphaté inventé, produit et commercialisé dans le monde [18]. Actuellement, l'industrie des engrais consomme environ 90% de tout le minerai phosphaté produit dans le monde [19].

Les deux principales catégories des engrais phosphatés sont : simple superphosphate (SSP) et triple superphosphate (TSP).

L'engrais simple superphosphate est reconnu comme l'une des sources les plus importants de phosphore en agriculture [20]. Le procédé de fabrication de l'engrais SSP consiste à attaquer le minerai phosphaté finement broyé par l'acide sulfurique (H_2SO_4). La granulométrie du minerai phosphaté utilisé pour la fabrication des engrais doit être très fine. Généralement plus de 90% des particules du minerai doivent avoir une taille inférieure à 150 µm. La réaction d'attaque acide se fait par l'acide sulfurique dilué à 70% [13]. Cette réaction chimique de formation de l'engrais SSP est décrite selon l'équation suivante :

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 7H_2SO_4 + 3\ H_2O \longrightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2,H_2O + 7CaSO_4 + 2HF$$

Cette réaction comporte deux étapes successives :

$$(1) \qquad Ca_5F(PO_4)_3 + 5H_2SO_4 \longrightarrow 3H_3PO_4 + 5CaSO_4 + HF$$

$$(2) \qquad Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_3PO_4 \longrightarrow 5Ca(H_2PO_4)_2 + HF$$

Le rendement de cette réaction est tributaire de plusieurs facteurs tels que : le type et la granulométrie de minerai utilisé, les impuretés et les éléments de trace dans le minerai, la concentration de l'acide sulfurique, le temps de malaxage réactionnel…etc. [13].

La figure 1-3 ci-après présente les résultats d'une étude [13] faite sur la granulométrie de minerai phosphaté marocaine et de l'effet de la concentration de l'acide sulfurique sur la cinétique de la réaction de fabrication de l'engrais SSP.

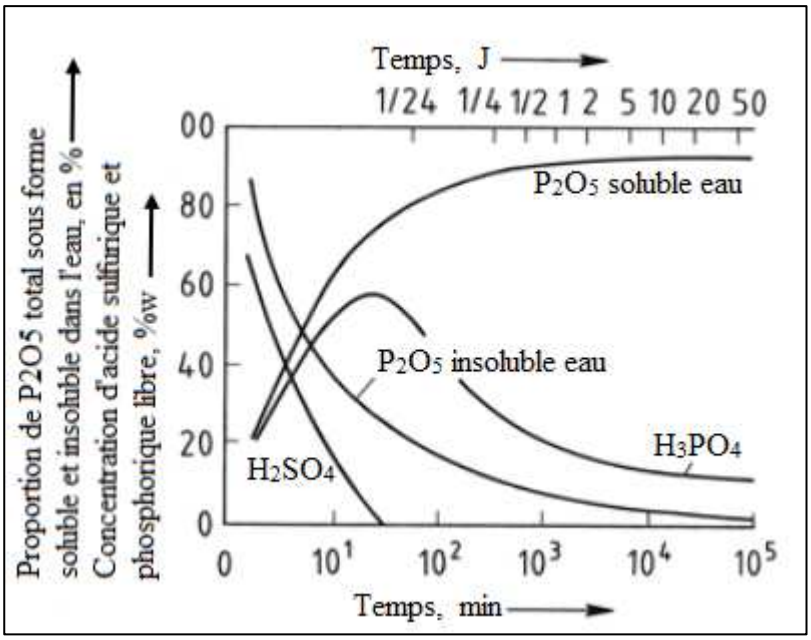


Figure 1-3: Réaction de la roche phosphatée Marocain avec l'acide sulfurique à 76%.

De cette étude, il ressort qu'au bout d'une heure, l'acide sulfurique libre est consommé et la concentration d'acide phosphorique atteint son maximum. La quantité de phosphate soluble dans l'eau augmente à 92% après une semaine et à 93% après trois semaines.

Le triple superphosphate est un engrais produit par l'action de l'acide phosphorique (42% en P_2O_5) sur le minerai de phosphate broyé. La granulométrie du minerai utilisée pour la fabrication de l'engrais TSP est la même que celle définie pour l'engrais SSP. Le composé principal de l'engrais TSP est le phosphate monocalcique. L'engrais TSP contient de 45 à 50% de P_2O_5, ce qui en fait de lui l'engrais le plus abondant en termes de teneur en phosphore [21]–[23].

La réaction d'acidulation s'écrit comme suit :

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 14H_3PO_4 \longrightarrow 10Ca(H_2PO_4)_2 + 2HF$$

II.2.2 Les engrais azotés

Le mono-ammonium phosphate (MAP) et le di-ammonium phosphate (DAP) sont deux types d'engrais azotés et sources de deux éléments nutritifs des plantes : l'azote et le phosphore. L'une des propriétés agronomiques intéressantes de ces deux types d'engrais est leur adaptation au sol alcalin et acide [24].

La fabrication des engrais azotés consiste à une neutralisation de l'acide phosphorique (H_3PO_4) par l'ammoniaque (NH_3). Cette neutralisation est régie par un contrôle du rapport molaire (RM) NH_3/H_3PO_4. Lorsque le rapport molaire est égal à 1 le MAP est formé. Lorsqu'on ajoute plus d'ammoniaque, le MAP réagit pour former du DAP et le rapport molaire augmente à 2. La figure 1-4 représente ce rapport en fonction de la teneur en MAP et DAP. Le rapport molaire N/P = 1,45 correspond à la formation de 52% MAP et 48% DAP [13].

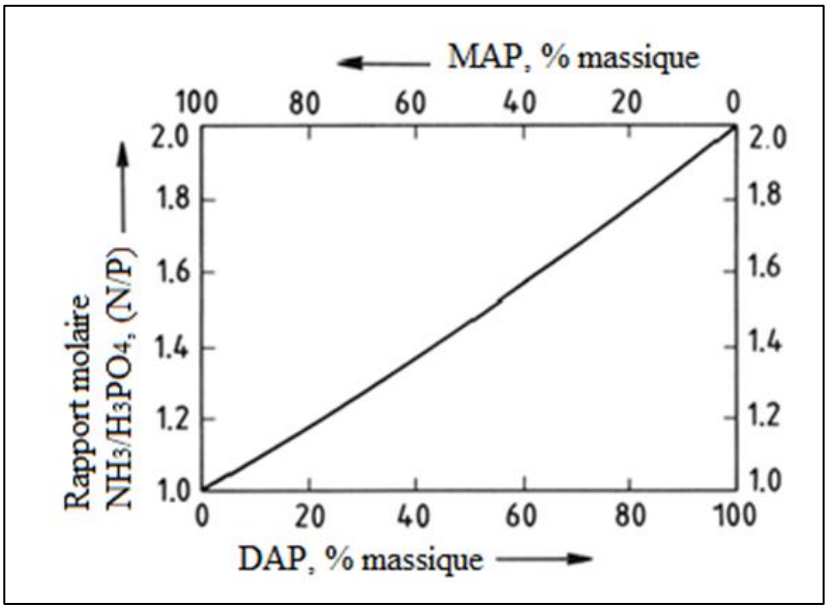


Figure 1-4 : Rapport molaire N/P en fonction de la teneur en MAP-DAP

Les réactions chimiques principales de formation des engrais MAP (1) et DAP (2) sont :

(1) $H_3PO_4 + NH_3 \longrightarrow NH_4H_2PO_4$

(2) $H_3PO_4 + 2NH_3 \longrightarrow (NH_4)_2HPO_4$

Le tableau 1-1 ci-dessous regroupe quelque propriétés physico-chimiques des deux types d'engrais MAP et DAP [25], [26].

Tableau 1-1 : Propriétés physico-chimique des engrais azotés

	Masse molaire (g/mol)	%w P_2O_5	%w N	%w H_2O	Température de fusion (°C)	pH	Structure cristalline
MAP	170	52-54	10-11	1,5-2	190	4-5	Tétragonale
DAP	132	46	18	1,5	196	7,6	Monoclinique

II.2.3 Les engrais potassiques

Le potassium (K) est le septième élément le plus abondant sur terre. Il est aussi l'un des éléments majeurs et nutritifs des sols. Par conséquent, le potassium est vital pour soutenir la croissance des plantes, leur rendement et la qualité des cultures [27].

Les engrais potassiques usuels sont composés de deux types, dans lesquels l'ion K^+ est combiné soit à un chlorure (muriate de potasse, KCl), soit à du sulfate (sulfate de potasse, K_2SO_4). Le chlorure de potassium (KCl) est disponible en trois différentes qualités : 50% K, 41% K et 33% K. Ces deux dernières formes contiennent des quantités importantes de chlorure de sodium (NaCl) et sont recommandées comme engrais pour les cultures natrophiles. Ainsi, le sulfate de potassium contient 43% de K [28]. Cependant, Il existe d'autres types d'engrais potassiques. Le choix est tributaire des besoins de la plante, des conditions du sol et des facteurs climatiques pour obtenir des rendements élevés.

D’ailleurs, l’engrais triple superphosphate peut être granulé avec du chlorure de potassium ou du sulfate de potassium pour la production des engrais de type PK [13].

Toutefois, nombreux procédés [29]–[31] ont été développés pour la production de plusieurs formules ou qualités des engrais granulaires type NPK : 15-15-15, 20-10-10, 15-5-5…etc., ou liquides [32]. Ces procédés consistent à appliquer une source de potassium minéral (parfois même organique [32]) dans le réacteur pendant la fabrication ou la granulation de l’engrais composé.

II.3 Aperçu sur l’activité du Groupe OCP pour la production des engrais

Le Maroc à travers l’office chérifien des phosphates (OCP Group) dispose des plus grandes réserves de phosphates dans le monde. Il est le premier exportateur mondial du minerai de phosphate et le troisième producteur derrière les États-Unis et la Chine. La production du groupe OCP atteint environ 26,6 millions de tonnes par année [33]. Près de la moitié du minerai est exportée sous forme de matière première brute. Par contre la seconde moitié est transformée par le groupe en acide phosphorique et en engrais dans ses plateformes à Jorf Lasfar et Safi [33].

Environ 82% du minerai de phosphate est utilisé pour la fabrication des engrais, 7% pour les additifs alimentaires et le reste pour d’autre fins industrielles [34]. Les mines du groupe OCP se trouvent sur quatre sites à Khouribga (Sidi Daoui, Merah El Ahrach, Sidi Chennane et Béni Amir), trois à Gantour (Ben Guerir, Bouchane et Mzinda) et un à Boucraa.

La transformation du phosphate en acide phosphorique puis en engrais, est principalement réalisée sur les sites de Jorf Lasfar et de Safi. Avec plus de 350 clients sur les 5 continents, le Groupe OCP a encore renforcé la position de ses produits finis et sa propre présence, notamment en Afrique, en Amérique du Nord et en Amérique latine.

II.4 Le contrôle de la qualité physico-chimique des engrais

La fabrication des engrais minéraux est normalement suivie par des tests de contrôle de la qualité physico-chimique de produit fini. Selon Hignett [35], la forme physique d'un engrais est d'une importance considérable, tant sur le plan agronomique, que manipulation, transport, stockage et enfin l'application sur le terrain. Ainsi, les propriétés favorables des engrais sont d'un grand intérêt pour les agriculteurs [36]. De plus, le choix d'un engrais par rapport à un autre, est basé sur sa teneur en éléments nutritifs et sur ses propriétés physico-chimiques.

Le tableau ci-dessous regroupe les propriétés physiques des engrais ainsi que leur importance dans la phase du transfert et stockage, d'écoulement dans la trémie, de projection du granulé et puis de trajectoire dans l'air [37].

Tableau 1-2: Propriétés physiques de l'engrais et leur importance dans les différentes phases de son utilisation

Propriétés physiques	Transfert et stockage	Écoulement dans la trémie	Projection du granulé	Trajectoire dans l'air
Résistance à la prise en masse	● ● ●	● ● ●		
Résistance à la reprise d'humidité	● ● ●	● ● ●		
Taux de poussière réduit	● ● ●	● ● ●		
Dureté (résistance au choc)	● ● ●			
Taux d'écoulement	● ●	● ● ●	● ● ●	
Friabilité (résistance à l'abrasion)		● ● ●	● ● ●	
Sphéricité		● ●	● ● ●	● ● ●
Étalement granulométrique			● ●	● ● ●
Diamètre médian			● ●	● ● ●
Masse volumique apparente				● ● ●

Selon le même rapport de groupe Comifer [37], un engrais de bon qualité physique est celui qui répond aux caractéristiques suivantes :

- ✓ Une masse volumique apparente connue et constante : de 900 à 1200 Kg/m^3 pour les engrais NP-PK-NPK ;
- ✓ Un taux d'humidité très faible ;
- ✓ Un taux de poussière inférieur à 0,1% ;
- ✓ Une absence totale de prise en masse ;
- ✓ Une bonne sphéricité pour assurer un écoulement sans contrainte dans la trémie du distributeur ;
- ✓ Un diamètre médian d_{50} supérieur à 3 mm ;
- ✓ Une friabilité la plus faible possible (taux de bris < 5%) ;
- ✓ Une dureté suffisante, supérieur à 3Kgf (≈ 30 Newtons), pour éviter l'éclatement et la formation de poussière sur les pales de l'appareil distributeur ;
- ✓ Une bonne sphéricité pour que la trajectoire du granulé dans l'air soit la plus stable possible ;
- ✓ Un indice d'étalement granulométrique le plus resserré possible.

III. Généralités sur les tensioactifs

III.1 Définition et application

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles composées de deux parties de polarités différentes ; une partie hydrophile appelée tête polaire et l'autre hydrophobe appelée queue apolaire. La propriété principale d'un tensioactif (ou agent de surface) est la diminution de la tension interfaciale. Le pouvoir de réduire la tension interfaciale constitue un critère pertinent pour le choix d'un tensioactif [38][39]. En effet, dans une émulsion, le choix d'un tensioactif dépend de la phase continue de l'émulsion : une émulsion H/E (huile dans l'eau) ou une émulsion E/H (eau dans l'huile).

L’abaissement de la tension superficielle due à la présence d’un tensioactif, entraine un changement de comportement dans le sens de la coalescence, du mouillage, de la dispersion…etc.

Les propriétés des tensioactifs déterminent leur domaine d’application à savoir : l’adsorption aux interfaces et l’auto-agrégation. Par ailleurs, l’adsorption aux interfaces provoque une diminution des tensions interfaciales et donc responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d’émulsification. L’auto agrégation en solution ou micellisation gouverne les propriétés de solubilisation et de micro émulsification [40].

Généralement les tensioactifs sont classés en fonction de la charge de leur tête polaire : anionique, cationique, zwitterionique ou non ionique [41], [42]. Les tensioactifs sont encore classés en fonction de la longueur de la partie lipophile : agents mouillants (C_8-C_{10}), détergents (C_{12}-C_{16}) et émulsionnants ou adoucissants (C_{18}-C_{22}) [41], [43].

En raison de leur structure moléculaire amphipathique, les tensioactifs sont toujours utilisés dans de nombreuses applications et à des fins polyvalentes [44]. Par exemple, les lignosulfonates présentent des propriétés dispersantes dans les systèmes des colorants. Les polysorbates présentent d'excellentes propriétés émulsifiantes pour les systèmes huile dans l'eau. Les copolymères polyoxyéthylène polyoxypropylène-polyoxyéthylène bloc, connus sous leur nom générique de poloxamères, présentent les propriétés de désémulsification, de dispersion et de stabilisation [45].

Également, dans le domaine de l’agriculture les tensioactifs trouvent une large application [46]–[48] ; en particulier dans la production d’engrais. Il est largement connu que l’état physique des engrais est nettement améliorée lorsque des tensioactifs sont ajoutés dans le mélange [49]. Ces tensioactifs accélèrent la réaction d’acidulation du minerai de phosphate pour la préparation des engrais superphosphate [50]. En outre, selon une étude [51], trois types de tensioactifs ont été utilisés avec efficacité pour la production des nanoparticules de soufre,

utilisés comme agent fongicide en agriculture. Ces tensioactifs sont : Bromure de cétyle triméthylammonium (CTAB), Dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) et Triton X-100 (TX-100).

III.2 Classification des tensioactifs

III.2.1 Les tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels qui s'ionisent en phase aqueuse pour donner des ions chargés négativement. C'est le cas des composés carboxylates, sulfates ou alkyl sulfates tel que laurylsulfate de sodium, sulfonates ou les alkylbenzènesulfonates tel que le odécylbenzènesulfonate. Les tensioactifs anioniques sont les plus souvent utilisés industriellement [39], [43].

III.2.2 Les tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques ont un ou plusieurs groupements qui s'ionisent en solution aqueuse pour donner des ions chargés positivement. Les plus répandus de ces tensioactifs sont les sels d'ammonium quaternaire ou sels d'amine et les hétérocycles azotés. Le caractère bactéricide spécifique de ces tensioactifs, les rendant utilisable dans plusieurs formulations des produits pharmaceutiques, cosmétiques…etc. [39], [43].

III.2.3 Les tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs non ioniques sont caractérisés par des groupements fonctionnels non chargés dans une solution aqueuse. Les tensioactifs non ioniques peuvent être des alcools, éthers, ester, amide ou sucre. Ces tensioactifs sont parfois polyfonctionnels tel que les polyéthers (tensioactifs polyéthoxylés) et les polyols (tensioactifs dérivés de sucres) [39], [43].

III.2.4 Les tensioactifs zwitterioniques

Les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques sont parfois classifiés comme non ioniques, anionique ou cationique selon le pH de la solution. Les dérivés de la bétaïne et les phospholipides sont les tensioactifs zwitterioniques les plus rencontrés [39], [43].

La figure 1-5 ci-dessous, présente une schématisation des différentes classes des tensioactifs.

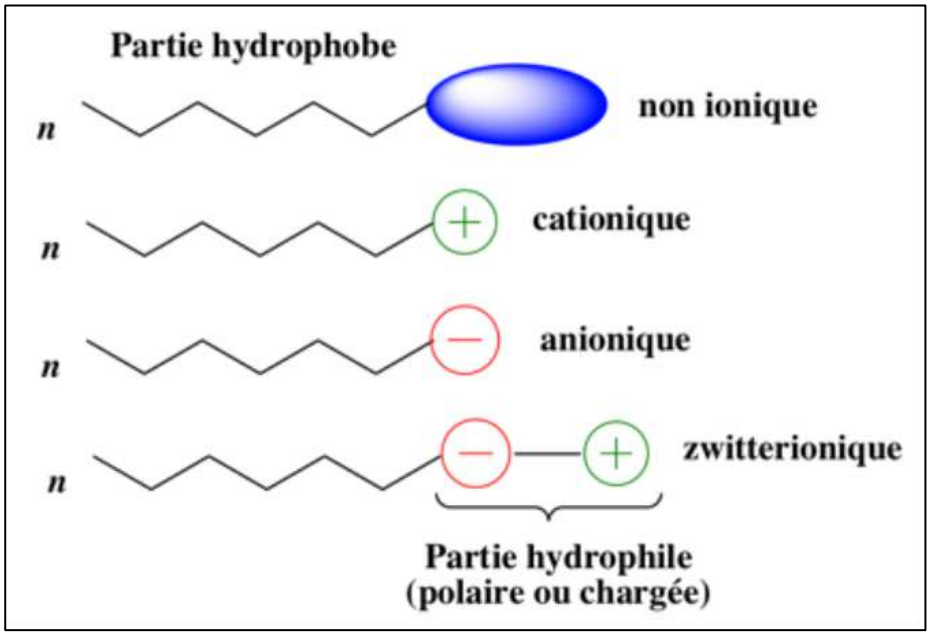


Figure 1-5: Les différentes classes des tensioactifs

Le tableau 1-3, présente des exemples des tensioactifs classés selon la nature de la tête polaire et de leurs propriétés principales [52].

Tableau 1-3: Exemple des tensioactifs et leur domaine d'application

Classe de tensioactif	Exemples de tensioactifs	Principales propriétés et applications
Anioniques	Savons ($RCOO^-$) Carboxylates (RCO_2^-) Sulfonates (RSO_3^-)	Agents nettoyants (détergents) Agents moussants
Non ioniques	Ethoxylates Polyols Alkyl polyglucosides (APG)	Émulsifiants Mouillants Non irritants (produits de soin de la peau)
Cationiques	Amines (R_3NH^+) Ammoniums quaternaires (R_4N^+) Esters d'ammonium quaternaire	Adoucissants textiles Émulsionnants, bactéricides Shampoings
Amphotères	Bétaines Phospholipides	Moussants Détergents Peu irritants (Hygiène corporelle)

III.3 Les caractéristiques des tensioactifs

III.3.1 Fonction d'un tensioactif

Le mode d'action d'un tensioactif est décrit généralement en trois étapes successives : l'adsorption, l'orientation puis la micellisation.

L'adsorption en surface est le premier mode d'action d'un tensioactif. Ce phénomène est suivi directement par une orientation des tensioactifs de sorte que la partie hydrophile polaire est dirigée vers l'intérieur et la partie hydrophobe sera étendue dans la phase huileuse ou dans l'air. Une fois adsorber et orienter en surface, les molécules tensioactives forment, à partir d'une concentration critique par auto-association, des agrégats supramoléculaires appelés micelles. En fait, une micelle est un agrégat spontané dynamique, constitué par un cœur hydrophobe de chaines aliphatiques entouré d'une couche polaire favorisant la solubilité dans l'eau [40], [53].

L'augmentation de la concentration des tensioactifs en solution aqueuse, s'accompagne d'une diminution de l'énergie de surface puis un abaissement de la tension superficielle. La micellisation aura lieu lorsque la concentration en

tensioactifs dépasse la concentration micellaire critique. La figure ci-dessous présente le mode d'action des tensioactives. Ce mode se manifeste par une évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration des molécules tensioactives [54] .

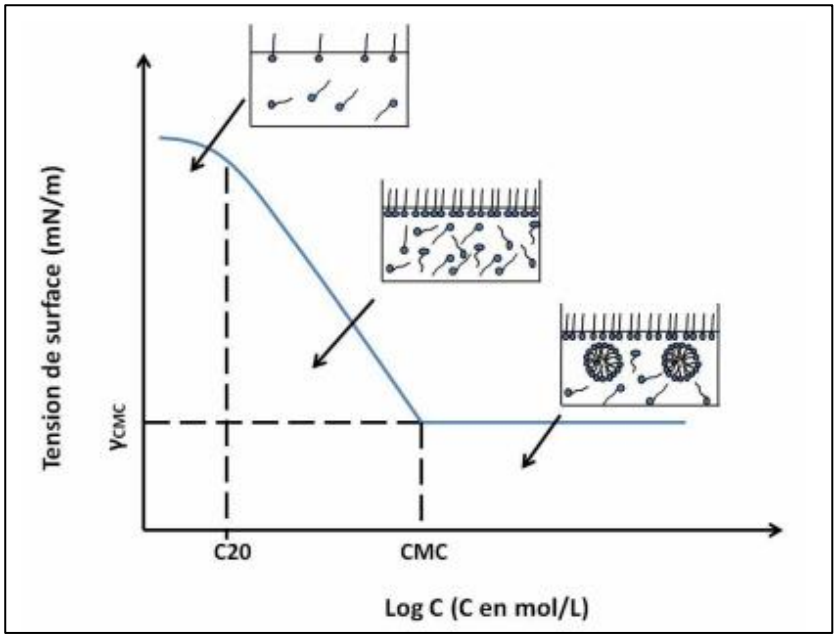


Figure 1-6: L'évolution de la tension de surface d'une solution aqueuse en fonction de la concentration en tensioactifs

En 1969 Kalb et Curry [55], ont étudié le mécanisme d'adsorption d'un tensioactif cationique sur les particules d'argiles de charge négative en suspensions. Ces auteurs ont montré que l'enrobage des particules par des tensioactifs consiste en une combinaison des forces de Van Der Waals, de la liaison électrostatique et des caractéristiques polaires des particules d'argile. Une première adhésion des tensioactifs à la particule d'argile se fait par liaison électrostatique (neutralisation des charges). La polarité des particules contribue au mécanisme de revêtement pour la formation d'une monocouche à la surface des particules (la première orientation). La deuxième orientation se forme en raison des forces de Van Der Waals avec la chaine hydrocarbonée soit à proximité de la queue du tensioactif ou la particule d'argile est attachée. Dans la première adsorption les particules deviennent hydrophobes et ont tendance à

floculer. Dans la dernière adsorption les particules redeviennent hydrophiles. La figure ci-après illustre ce mécanisme d'adsorption responsable de la formation de la couche monomoléculaire et de la couche monomoléculaire biorientée.

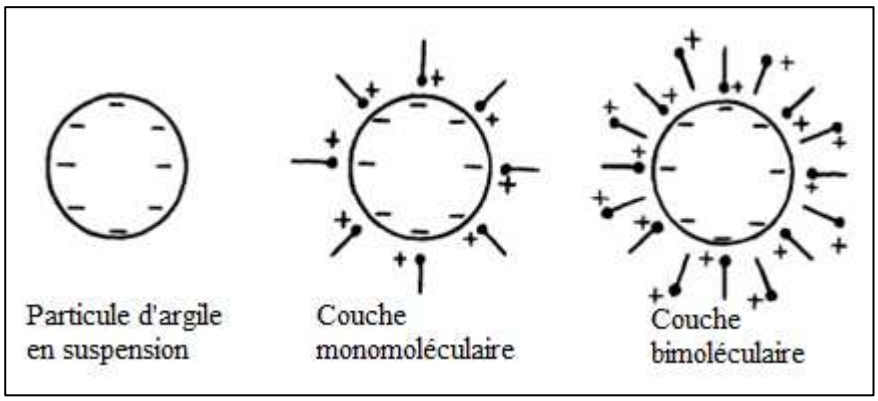


Figure 1-7: Mécanisme d'adsorption d'une particule d'argile en suspension

III.3.2 La théorie de DLVO : les méthodes de stabilisation par un tensioactif

La théorie des forces inter surfaciques a été établie par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek (DLVO) en 1940 [56]. Cette théorie repose sur l'hypothèse que les forces électrostatiques à double couche et les forces de Van Der Waals sont indépendantes et peuvent être superposées ou ajoutées à chaque distance d'interaction pour deux particules. Les variations de la force ionique de la suspension contrôlent la portée de l'interaction de la double couche, tandis que les forces de Van Der Waals sont insensibles à la force ionique. L'attraction de van der Waals donne un terme négatif et une fonction inverse de la loi de puissance de la séparation. La force de la double couche diminue exponentiellement avec la séparation et dépend de la force ionique de la suspension. En ajoutant l'attraction van der Waals à la répulsion électrostatique, on obtient l'énergie d'interaction totale à une distance de séparation donnée (figure 1-8) [57]–[59].

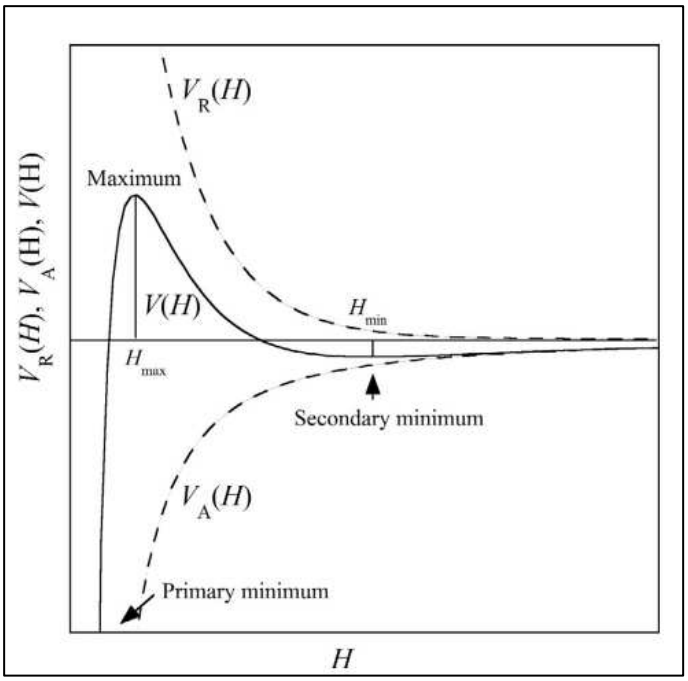


Figure 1-8: Profils schématiques des courbes de potentiel de l'interaction électrique double couche VR(H), l'interaction Van Der Waals VA(H) et l'interaction totale V(H)=VR(H)+VA(H).

En outre, le choix de la méthode de stabilisation et de la nature du tensioactif dépendent à la fois de la nature de la particule (surface polaire, apolaire, chargée) et de la phase liquide continue (organique ou aqueuse) [40]. Selon la théorie de DLVO, il existe trois méthodes de stabilisation :

- ***La stabilisation électrostatique :*** consiste à incorporer ou à adsorber des charges en surface des particules créant ainsi des répulsions ioniques entre particules. Pour cette stabilisation des tensioactifs ioniques peuvent être utilisés [40], [60].
- ***La stabilisation stérique :*** consiste à adsorber une couche protectrice en surface des particules créant ainsi une barrière stérique à l'agrégation. Pour cette stabilisation des tensioactifs non ioniques macromoléculaires peuvent être utilisés [40], [60], [61].
- ***La stabilisation électrostérique :*** est une combinaison des deux précédentes. Pour cette stabilisation des systèmes mixtes ou des polymères amphiphiles ioniques peuvent être utilisés.

III.3.3 Critères de compatibilités des tensioactifs

L'abaissement de la tension superficielle par adsorption des tensioactifs aux interfaces des particules en solution aqueuse, est la propriété principale des tensioactifs.

La tension superficielle (σ) de la solution tensioactive est égale à la variation de l'énergie libre qui résulte de la réduction de la surface isotherme normalisée par le changement exercé de la surface [62]. En outre, la tension superficielle de la solution tensioactive diminue avec l'augmentation de la concentration des molécules tensioactives (C) dans le système. Plus C augmente, plus σ diminue. Cependant, pour la majorité des agents tensioactifs le système subit une séparation de phase avant que C n'atteigne la limite de solubilité. Les tensioactifs forment une phase dispersée composée de micelles et de la solution de molécules individuelles d'agents tensioactifs. La concentration à partir de laquelle commence la formation des micelles est appelée concentration micellaire critique (CMC). La structure des micelles se présentent en deux formes : lamellaire ou sphérique. Cependant, la taille des micelles dépend de plusieurs facteurs tel que la concentration de tensioactif, la température, la présence des sels en solution…etc. [63]. Les méthodes de détermination de la CMC sont nombreuses, les plus fréquentes sont : la tension de surface, la conductivité (applicable seulement pour les tensioactifs ionique) et la fluorescence [64], [65].

La CMC dépend du caractère hydrophile ou lipophile de tensioactif et de la température critique de micellisation (température de Kraft ou point de Kraft) [39]. La connaissance du point de Kraft est souvent nécessaire et dans la plupart des applications, il est indispensable de choisir un tensioactif dont le point de Kraft est inférieur à la température d'utilisation. La solubilité des tensioactifs non ioniques (polyéthoxylés par exemple) diminue avec l'augmentation de la température, en revanche la solubilité des tensioactifs ionique augmente. La température à partir de laquelle une solution de concentration donnée en

tensioactif non ionique polyéthoxylé se trouble, est appelée point de trouble ; elle croit aussi avec le nombre de motifs éthoxy. De plus, les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés présentent une activité de surface maximale aux environs du point de trouble [39], [40].

Un autre caractère aussi important et indicateur de l'efficacité de l'agent tensioactif, est le système d'équilibre hydrophile-lipophile (HLB). En effet, ce système a été introduit à la fin des années 1940 par William Griffin [66], afin de déterminer quel émulsifiant serait efficace en phase huileuse d'un produit émulsifié. Tous les émulsifiants ont une tête hydrophile qui est généralement composée d'un groupe fonctionnel soluble dans l'eau et une queue lipophile. Le rapport en masses de ces deux groupes dans une molécule tensioactive est une indication du comportement que l'on peut attendre de ce produit. Un émulsifiant de caractère lipophile se voit attribuer un nombre HLB faible et un émulsifiant de caractère hydrophile un nombre élevé. Le point médian est d'environ dix et les valeurs assignées varient de 1 à 40 [66]–[68]. Le tableau ci-dessous présente le mode de dispersion des tensioactifs dans une solution aqueuse et leurs applications selon la valeur HLB de Griffin [39].

Tableau 1-4: Valeur de HLB et mode d'application selon Griffin

Valeur de HLB	L'apparence de la solution aqueuse
1-4	Pas de dispersibilité
3-6	Faible dispersibilité
6-8	Dispersion laiteuse après agitation
8-10	Dispersion laiteuse stable
10-13	De transparent à solution clair
13-20	Solution clair
Valeur de HLB	Application
3-6	Émulsifiant W/O
7-9	Agent mouillant
8-14	O/W Émulsifiant
9-13	Détergent
10-13	Solubilisant
12-17	Dispersant

IV. Généralités sur la dispersion du soufre

IV.1 Généralités sur le soufre

IV.1.1 Définition

Le soufre est un élément chimique essentiel à la vie. Cet élément minéral est le plus abondant dans le corps humain après le calcium et le phosphore [69]. Ainsi, cet élément est un élément essentiel pour de nombreux processus biologiques, car il est impliqué dans la synthèse d'un très grand nombre d'intermédiaires métaboliques clés comme le glutathion ($C_{10}H_{17}N_3O_6S$) [69].

D'un point de vue géochimique, le soufre est l'élément le plus lumineux du noyau terrestre [70]. Il est le 13^{éme} élément le plus abondant de la croûte terrestre (présente 0,5% du noyau de la terre). Il est présent dans la plupart des roches ignées sous forme de sulfures (0,05%-0,3%). Sa concentration dans les sols varie de 0 à environ 500 ppm [71]. Les gisements de soufre natif se trouvent dans deux environnements géologique différents : les zones volcaniques et les bassins

sédimentaire à hydrocarbures [72]. La teneur en soufre dans les principaux gisements dans le monde varie entre 10% et 40%. Le soufre se présente en cristaux orthorhombique dont la taille peut varier du micron à plus de 3cm de longueur ou sous forme de poudre jaune pâle, micro à cryptocristalline, appelé soufre amorphe [72]. Les principaux gisements de soufre élémentaire dans le monde [73] sont présentés dans le tableau 1-5 ci-dessous.

Tableau 1-5: Répartition des principales origines du soufre élémentaire produit en 1995

Type de gisement	Principaux pays producteurs	Proportion de la production mondiale de soufre
Soufre à l'état natif	États-Unis, Pologne, Irak, Communauté des États Indépendants (CEI)	11%
Gaz naturel	Canada, CEI, France	32%
Pétrole brut	Pays exploitant des raffineries	23%
Sulfures minéraux (dont pyrites)	Chine, CEI	33%, incluant le soufre contenu dans le SO_2

La figure 1-9 présente le soufre cristallisé de la mine El Desierto ‘San Pablo de Nappa’ de Bolivie.



Figure 1-9 : Soufre cristallisé de la mine de Bolivie

IV.1.2 Les principales applications du soufre

Le principal dérivé de soufre est l'acide sulfurique (H_2SO_4), qui est le produit chimique le plus fabriqué dans le monde, soit environ 240 millions de tonnes par année [74]. L'acide sulfurique est une matière première de base utilisée dans un large éventail des procédés industriels: la lixiviation du cuivre, la production des colorants, le raffinage du pétrole, la production de papier…etc. [75]. Cependant, l'utilisation la plus importante de l'acide sulfurique est la production de l'acide phosphorique qui est un précurseur des engrais minéraux [76], [77].

Le soufre trouve son application aussi dans le domaine de stockage des énergies thermochimique. Ce processus consiste à stocker la chaleur solaire à haute température dans les liaisons chimiques du soufre élémentaire en décomposant l'acide sulfurique par concentration de l'énergie solaire. Le dioxyde de soufre qui en résulte est ensuite disproportionné pour donner de l'acide sulfurique dilué et du soufre, qui peuvent ensuite être stockés [78]. L'énergie est récupérée sous forme de chaleur libérée à haute température lors de la combustion du soufre [79].

Il faut noter aussi que le soufre est un élément critique dans la production des engrais, ayant un impact direct sur l'approvisionnement alimentaire de la population mondiale, surtout avec l'évolution du marché des pays en développement [71], [74].

Nombreux travaux [80], [81] ont rapporté l'importance du soufre dans l'agriculture, vue le rôle primordial et sensible de cet élément pour les plantes à savoir :

i. La synthèse des acides aminés tel que : la cystine, cystéine et méthionine ;
ii. La formation de chlorophylle des plantes ;
iii. L'activation d'enzymes protéolytiques telles que les Papaïnases.
iv. La synthèse de biotine, thiamine, glutathion et coenzyme A ;

v. La formation d'huiles glycosidiques que l'on trouve dans les oignons et les plantes crucifères.
vi. La formation de groupes disulfure et sulfhydrile associés avec les propriétés structurales des protéines.
vii. L'activité de l'ATP sulfurylase.

En outre, les principales sources d'engrais soufrés sont au nombre de quatre formes [82], [83] :

- Sulfate d'ammonium (AS) qui contient 24% de S ;
- Sulfate de calcium ou le gypse qui contient 18% de S ;
- Le superphosphate simple (SSP) qui contient 12% de S ;
- Le soufre élémentaire (ES) qui contient 100% de S.

Par ailleurs, d'autre sources de soufre sont disponibles à différents taux [84] (voir les annexes, tableau 1).

Généralement, le soufre est incorporé dans les engrais sous forme sulfate ou sous forme élémentaire. Cependant, nombreux chercheurs [82], [85] ont parfois recours de manière préférentielle à l'utilisation de soufre élémentaire pour plusieurs raisons. Li Zuzhang et col [86] ont montré par expérience que l'application des engrais enrichis du soufre élémentaire sur les culture du chou et du riz, est plus efficace que ceux contenant des sulfates. Les résultats montrent qu'il y'a moins de maladies et moins de dommages causés par les insectes avec les engrais soufrés.

IV.1.3 La chimie du soufre

Le soufre est un élément de la troisième rangée, du tableau périodique de Mendeleïev, ayant la capacité d'élargir sa valence pour former plus de quatre liaisons covalentes et d'assumer des états d'oxydation allant de -2 à +6. Cet élément forme divers arrangements moléculaires, le rendant l'un des éléments les plus chimiquement versatiles.

Le soufre possède quatre isotopes stables (^{32}S, ^{33}S, ^{34}S et ^{36}S). Les deux isotopes les plus abondants dans la nature sont : ^{32}S = 94.93% et ^{34}S = 4.29% ; les isotopes mineurs sont : ^{33}S = 0.76% et ^{36}S = 0.02% [87].

Le soufre se trouve dans divers états d'oxydation (figure 1-10) : les sulfures (HS^-) constituent la forme la plus réduite et les sulfates (SO_4^{2-}) constituent la forme la plus oxydée [81]. Isamu Suzuki [88] a montré en 1999, dans un revu de littérature les états d'oxydation de soufre inorganique que nous présentons sur la figure 1-10 ci-dessous.

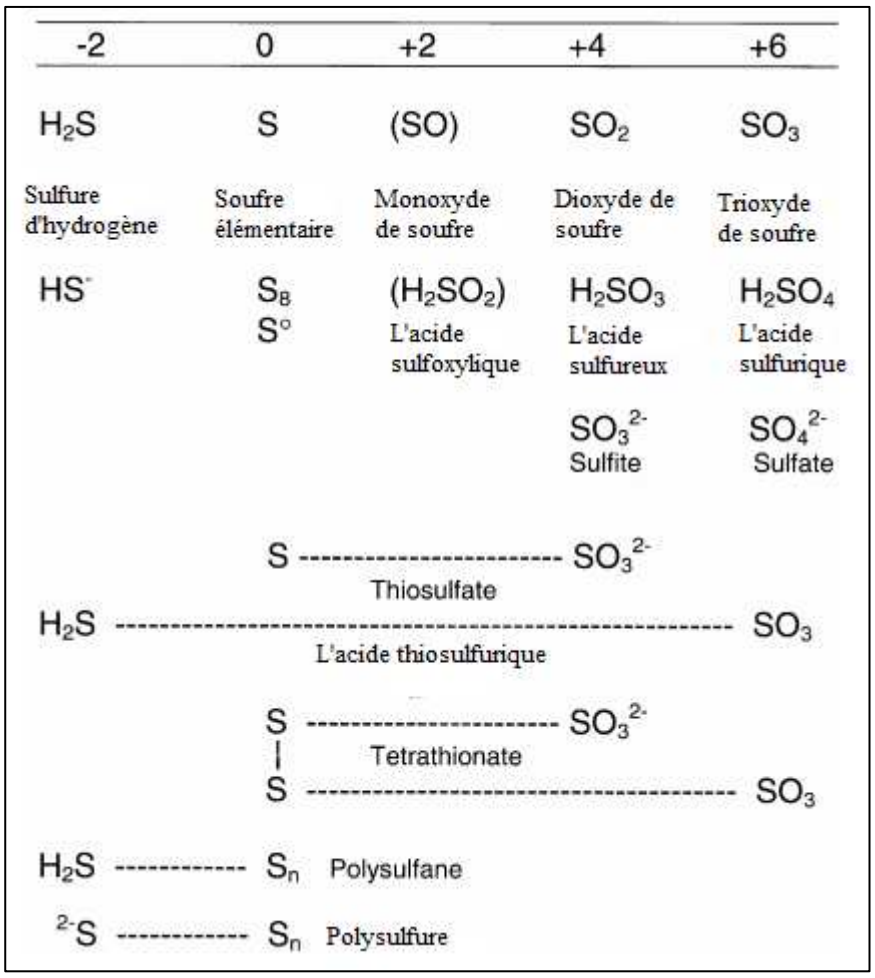


Figure 1-10 : Les états d'oxydation de soufre [87]

A pression atmosphérique, le soufre solide (S_8) se présente en deux phases cristallines stables : le soufre α (S_α) et le soufre β (S_β). Le S_α de basse température et de couleur jaune clair, cristallise dans un système orthorhombique ; tandis que

le S_β de haute température et de couleur jaune foncé, cristallise dans un système monoclinique. La transition réversible entre les deux phases S_α et S_β s'effectue à 95,5°C et la chaleur de cette réaction est de -11,5 J/g [73], [89].

A une température de 120-124 °C une transition solide-liquide est produite et le soufre élémentaire fond en une phase liquide jaune clair. Des cycles avec 8-35 atomes de soufre sont formés et après un chauffage supplémentaire de la phase liquide (au-dessus de 159 °C), il en résulte une polymérisation par ouverture de cycle d'équilibre du monomère S_8 en un polysulfure linéaire qui polymérise ensuite en soufre polymère de poids moléculaire élevé. Cette forme polymère de soufre n'est pas stable et retourne de nouveau à S_8 à température et pression ambiante [89]. La figure 1-11, présente la forme moléculaire de soufre élémentaire.

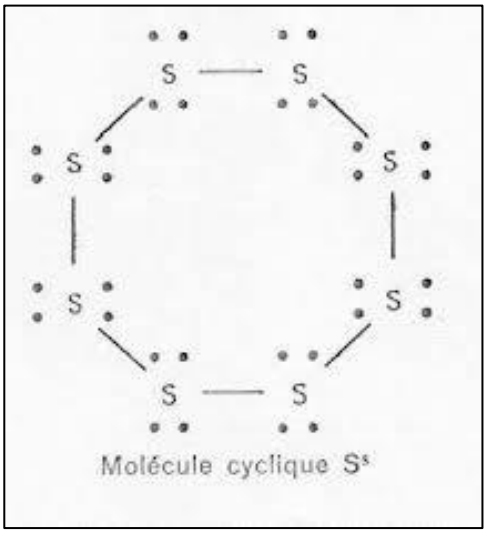


Figure 1-11: Forme moléculaire (S_8) de soufre élémentaire

IV.1.4 La carence en soufre

La carence en soufre a été considérée depuis toujours comme un facteur limitant de la production et de développement végétale dans de nombreuses régions du monde [90], [91].

Habituellement l'absorption du soufre dans les parties récoltées des cultures varie de 5 à 30 Kg/ha. Ainsi, les besoins du blé en soufre pour sa croissance optimale est d'environ 15-20 kg/ha [92]. D'ailleurs, la croissance reproductive du blé semble être plus sensible à la carence en S que la croissance végétative, avec une diminution de la taille des grains dans des conditions limitant la teneur en soufre. Des travaux [92], [93] ont montré que la limitation de la disponibilité de soufre favorise la synthèse et l'accumulation des protéines pauvres en soufre comme la gliadine. Ainsi, la réduction de la proportion de protéines polymères dans les protéines totales, déplace la distribution des protéines polymères vers un poids moléculaire inférieure. Bien que ces changements dans la composition des protéines soient associées à des altérations de la rhéologie des produits agricole [94].

Les symptômes de la carence en soufre chez les céréales, sont d'abord caractérisés par la chlorose des jeunes feuilles, tandis que les feuilles plus âgées peuvent rester vertes. Ainsi, la carence en soufre dans les plants de blé entraîne des diminutions beaucoup plus importantes de la teneur en chlorophylle et du taux d'assimilation du CO_2 chez les jeunes feuilles en développement que chez les feuilles matures [95], [96]. Généralement les cultures déficitaires en soufre ont un aspect jaune global due à la perte de chlorophylle (figure 1-12) et des tissus végétaux altérés ou endommagés [97].



Figure 1-12 : Culture de soja sans et avec soufre

IV.2 La dispersion du soufre dans diverses matrices

Le soufre est utilisé dans de nombreux domaines pour diverses raisons. Sous forme dispersée, le soufre est utilisé en émulsion pour la synthèse des nanoparticules de soufre en présence de tensioactifs [98]. Il est utilisé dans plusieurs domaines à savoir : la nanotechnologie, l'électronique, les élastomères ou le caoutchouc…etc. Les tensioactifs les plus populaires et les plus utilisées pour la synthèse des nanoparticules de soufre sont : Triton X-100 (TX-100), Bromure de cétyltriméthylammonium(CTAB), Dodécylbenzènesulfonates de sodium (SDBS) et Dodécysulfate de sodium) (SDS) [99].

A titre d'exemple dans le domaine des nanomatériaux [100], le soufre atomique est dispersé en coordination avec les atomes d'azote et de nickel pour le développement d'un électro catalyseur à nano carbone présentant une activité et une durabilité satisfaisante.

Dans le domaine des batteries, plusieurs études [101]–[106] se sont intéressées à la dispersion du soufre dans la cathode à soufre pour augmenter leur efficacité énergétique. Car les performances électrochimiques des batteries Li-S dépendent fortement du degré de dispersion de la cathode, ce qui garantissent un cadre conducteur efficace et une dispersion uniforme du soufre actif. Dans ce cadre, Wang et col. [107] ont étudié les modalités de dispersion du soufre dans un composite à base de carbone noir constituant la cathode de la batterie Li-S. La figure 1-13, présente une schématique de la batterie de lithium au soufre à l'état de décharge et de charge avec :

a. Présente le cycle de décharge caractérisé par un déplacement des ions de lithium et des électrons vers la cathode pour réduire le soufre élémentaire et former des sulfures de lithium (Li_2S_x).
b. Présente le cycle de charge caractérisé par une oxydation des sulfures de lithium en soufre et retour des ions lithium et des électrons vers l'anode pour réformer le lithium métal.

c. Présente les espèces chimiques présentes dans la cellule Li-S à différentes tensions pendant le cycle [108].

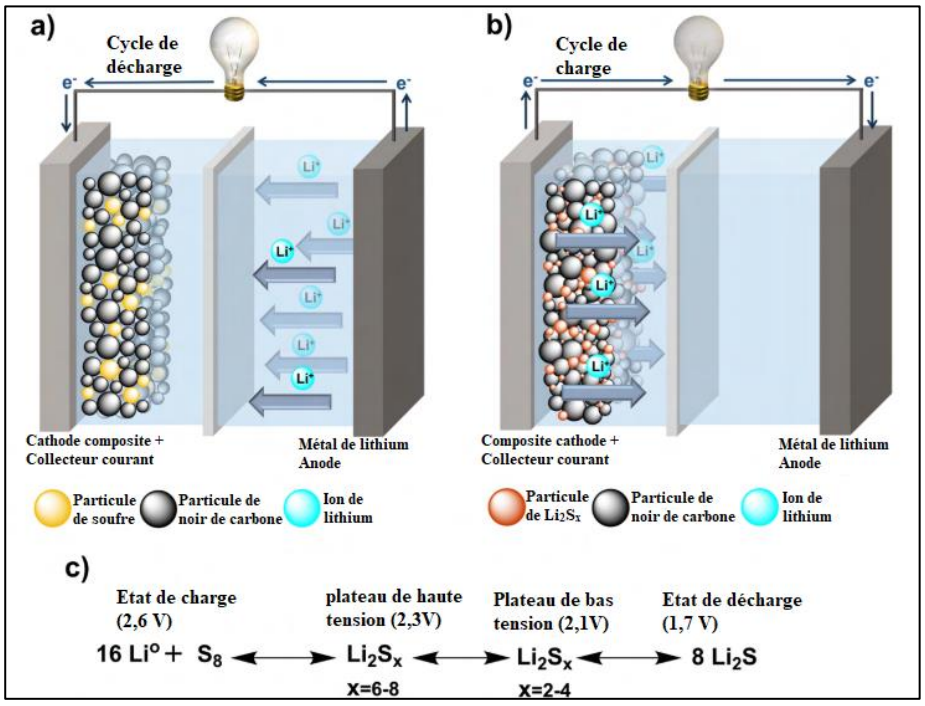


Figure 1-13: Schématique d'une batterie de Lithium-Soufre dans l'état de charge et de décharge

La dispersion du soufre dans ce type de matériaux a été faite avec l'utilisation des liants solubles dans l'eau. Deux polymères ont été testés pour la stabilité de la dispersion : le polyacrylique latex (LA 133) et le carboxyméthyl cellulose de sodium (CMC-Na) / Caoutchouc (Styrène butadiène) (CMC/SBR). Les résultats de cette étude montrent que le liant LA133 favorise une répartition homogène du soufre dans le composite cathodique, avec une excellente stabilitée de dispersion, plus que le liant CMC/SBR pour la fabrication des batteries Li-S.

La synthèse des particules du soufre pour des applications industrielles de pointe a été traitée [98], en particulier la synthèse de nanoparticules de soufre alpha dans un milieu aqueux à partir d'une solution de thiosulfate. L'objectif était de contrôler la taille de ces nanoparticules par utilisation des tensioactifs. Pour cela quatre produits se sont testés à savoir : TX-100, SDS, SDBS et CTAB.

Les mêmes auteurs se sont intéressés en 2011 [109] au processus de formation des particules de soufre avec les mêmes tensioactifs : TX-100, SDBS et CTAB, pour évaluer la cinétique de croissance des nanoparticules du soufre synthétisés. Par ailleurs, ces tensioactifs ont réduit considérablement le taux de nucléation et de croissance des particules du soufre.

Le soufre est également utilisé dans la fabrication de matériaux élastomères ou du caoutchouc synthétique [110]. En fait, la transformation du caoutchouc de l'état plastique à l'état élastique se fait par incorporation du soufre qui réticule les chaines de polymères [111]. Cette réticulation est appelée vulcanisation du soufre. D'ailleurs, le mécanisme de vulcanisation du soufre dans le caoutchouc a été rapporté à de nombreuses reprises depuis quelques années [112], [113], avec un focus particulier sur quelques paramètres à savoir : la température, le temps de vulcanisation et la concentration en soufre [111], [114], [115]. Ces paramètres influencent considérablement la polarité et la résistance des films de latex vulcanisés. Par ailleurs, la réaction de vulcanisation des élastomères en présence du soufre se fait en présence d'activateurs tel que l'oxyde de zinc ZnO et accélérateurs tel que les benzothiazole [116]–[118].

La vulcanisation du caoutchouc avec du soufre est connue par ses nombreuses applications telles que la fabrication des produits mécaniques et les produits médicaux. Mais la fabrication de pneus reste l'application la plus importante [119], [120].

Le soufre s'applique largement en pharmacologie. Les antibiotiques les plus populaires, comme les pénicillines, contiennent des atomes de soufre [121]. Sous forme élémentaire ou organosoufrés, le soufre entre dans la formulation de plusieurs médicaments à effet thérapeutique [122].

IV.3 La dispersion du soufre dans les engrais

IV.3.1 Introduction

Nombreux sont les travaux et les études qui ont été réalisés pour traiter le sujet de la dispersion du soufre dans les engrais [7], [123]. L'intérêt particulier de ce sujet peut être expliqué en deux points principaux :

- L'augmentation de la demande mondiale des denrées alimentaires de base comme les céréales, le colza et certains légumes comme le chou, brocoli, poireau…etc. La culture de ces produits a un grand besoin en soufre pour leur développement.
- La recherche de la performance, de la qualité et de la conformité vis-à-vis de l'exigence clients pour que ces produits soient compétitifs sur le marché.

Dans cette partie de notre revue de littérature, nous allons présenter les travaux de recherches et techniques menés par les chercheurs et les organismes spécialisés dans ce domaine.

IV.3.2 La coalescence des particules du soufre

Le soufre est connu par son caractère hydrophobe. De ce fait l'ajout de cet élément dans un milieu aqueux provoque l'agrégation de ses particules [124], [125]. En revanche, nombreux sont les travaux [126]–[128] qui ont rapporté le caractère hydrophile du soufre biologiquement produit et le caractère extrêmement hydrophobe du soufre orthorhombique (S_8). Ces auteurs expliquent que le caractère hydrophile du soufre produit biologiquement est dû à la présence de biopolymère sur le noyau de soufre hydrophobe. En fait, la présence des polymères de longues chaines produit une perturbation de l'agrégation des particules et confère au soufre orthorhombique un caractère hydrophile [129]. Il est confirmé, par la mesure du potentiel zêta et par absorbance UV, que la taille des particules du soufre diminue dans un milieu micellaire ; car les tensioactifs entravent l'agglomération ou la coalescence des particules. Ceci est expliqué par

le fait de l'adsorption des molécules tensioactifs par leur queue hydrophobe, sur la surface des particules de soufre [98], [109]. Vu que le soufre élémentaire est neutre, une charge est créée à la surface des particules en présence des tensioactifs ionique. La force d'attraction de Van Der Waals est responsable de l'attraction des particules en absence des tensioactifs. Cependant, ce sont les forces de répulsion électrostatique qui prédominent en présence des tensioactifs et diminuent l'agglomération due à la collision et à l'attraction des particules.

En 1996, Janssen et col. [126] ont étudié la stabilité colloïdale du soufre produit biologiquement en fonction des conditions du procédé et des conditions environnementales du bioréacteur. Les résultats de cette étude ont montré que la présence de polymères de longues chaines d'alcool Polyvinylique perturbe l'agrégation des particules de soufre. Aussi, l'ajout des sels (tel que NaCl) à des concentrations élevées, inhibent l'agrégation du soufre car les ponts entre les particules diminuent et la croissance des cristaux de soufre se détériore.

IV.3.3 La dispersion des particules du soufre dans les engrais

IV.3.3.1 Le soufre dans les engrais : Point de vue agronomique

Le développement de la recherche pour la production des engrais enrichis en soufre élémentaire est effectué pour plusieurs raisons à savoir :

- La performance agronomique ;
- La production des engrais soufrés ;
- L'utilisation sécurisée du soufre ;
- La réduction des coûts.

Cet enjeu a motivé les agronomes et les chercheurs dans le domaine des engrais à chercher les meilleures réponses à cette problématique. Du point de vue agronomique, un engrais soufré est d'autant plus efficace que le soufre est finement et uniformément dispersé dans sa matrice. Ceci se traduit par des particules de soufre de taille micrométrique. En effet, la taille des particules du

soufre est pertinente pour son efficacité. Selon une étude [130], le taux d'oxydation dépend de la surface spécifique des particules de S^0 disponibles pour être coloniser par les micro-organismes oxydants du sol.

En 1916 Lipman et col. [131] ont décrit pour la première fois le processus d'oxydation biologique de soufre. Plusieurs travaux [82], [84], [85], [124], [132]–[138] traitaient l'oxydation du soufre dans le sol et ils ont montré que le soufre n'est accessible aux plantes qu'a après son oxydation en sulfate par les bactéries et les microorganismes de sol.

$$2S + 3O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2\ SO_4^{2-} + 4\ H^+$$

D'autres travaux [139] montrent que l'oxydation biologique de soufre élémentaire en sulfate dans le sol en présence de l'eau, de l'oxygène et sous l'action des microorganismes est effectuée selon la succession des réactions abiotique secondaire:

$$S^0 \longrightarrow S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}$$

Les microorganismes en charge d'oxyder le soufre en sulfate dans le sol sont nombreux. On peut noter les thiobacillus, les hétérotrophes, les bactéries photosynthétiques du soufre et les bactéries incolores et filamenteuses. Parmi ceux-ci, seuls les thiobacillus et les hétérotrophes jouent un rôle important dans l'oxydation du soufre dans la plupart des sols agricoles [80], [81]. De plus, d'autres paramètres à part l'activité des microorganismes du sol sont responsables de l'oxydation biologique du soufre. Selon Lucheta et col.[81], les principaux facteurs environnementaux de l'oxydation du soufre élémentaire dans les sols sont : la température, l'humidité, l'aération, le pH, la diversité microbienne et la taille des particules du soufre.

Le soufre n'est accessible à la plante qu'après son oxydation en sulfate dans le sol. Il est donc primordial de repérer les facteurs influençant ce processus d'oxydation y compris les propriétés ou les caractéristiques du sol.

IV.3.3.2 Les propriétés du sol :

a) La température :

L'oxydation du soufre en sulfate dans tous les types du sol est négligeable à une température de 3°C mais elle augmente avec l'élévation de la température [140]. La figure 1-14 ci-dessous, illustre l'effet de la température sur l'oxydation de soufre dans deux sols différents.

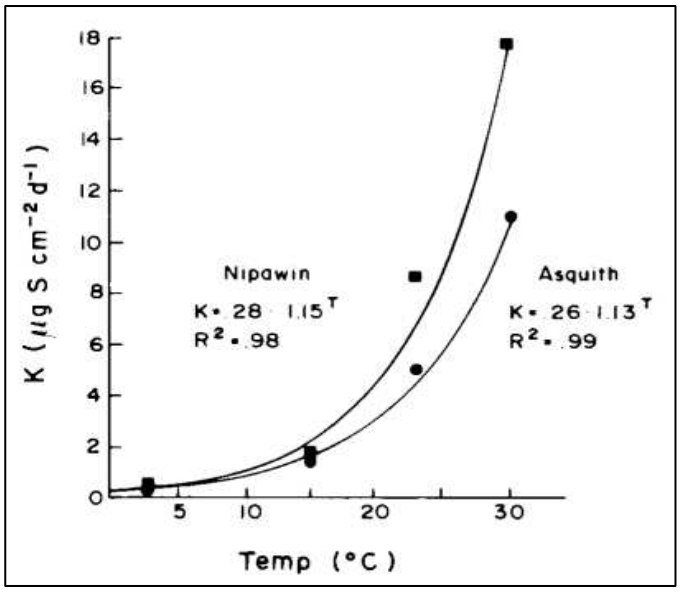


Figure 1-14: Taux d'oxydation en fonction de la température dans deux types de sol (Nipawin et Asquith) [140].

Ces résultats sont en parfait accord avec les investigations de Nor et Tabatabai [139], qui ont montré que le taux d'oxydation du soufre augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à 30°C. Ensuite l'oxydation du S^0 sur une période de 74 jours était 2,3-6,1 fois plus rapide à 30°C qu'à 5°C et 1,7-3,7 fois plus rapide à 30°C qu'à 15°C.

b) Le potentiel d'hydrogène :

Il a été montré expérimentalement , sur des sols différents, que les réactions d'oxydation du soufre sont beaucoup plus rapide dans un sol alcalin que dans un sol acide [81], [139]. Zhao et col. [141] montrent, graphe de la figure 1-15, que le pH initial du sol a un grand effet sur l'oxydation du soufre. L'oxydation est d'autant plus rapide que le pH du sol augmente.

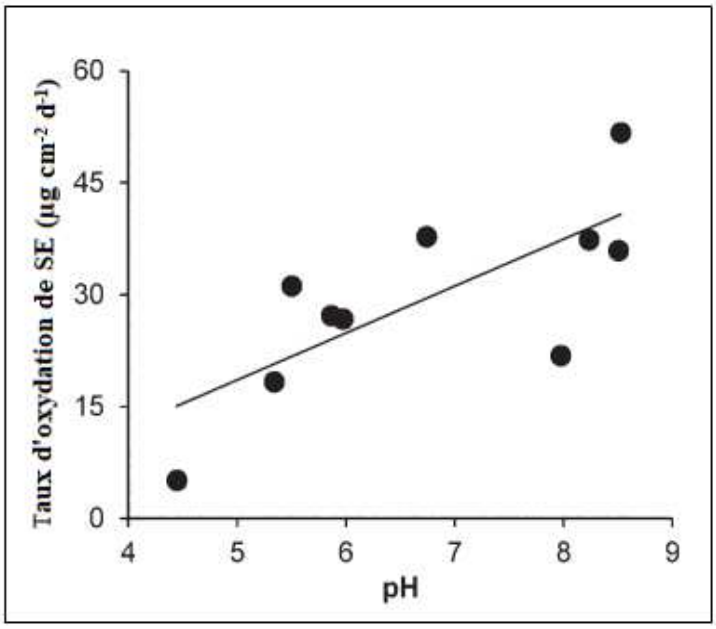


Figure 1-15: Taux d'oxydation de SE en fonction du pH [141].

c) L'humidité :

L'oxydation du soufre élémentaire dans le sol est fortement liée à sa teneur en eau. Selon une étude [142], des relations paraboliques entre l'oxydation du S^0 et la teneur en eau sont générées. La production des sulfates est négligeable à des faibles teneurs en eau (2%), elle augmente au maximum à des teneurs en eau d'environ 40-50 %, puis elle décroît avec l'augmentation de la teneur en eau. A faible teneur en eau, l'oxydation du S^0 est limitée par l'insuffisance d'eau pour l'activité microbienne et l'accessibilité réduite des particules du soufre qui sont très hydrophobes. Cependant, lorsque la teneur en eau du sol est élevée, l'oxydation sera limitée par de faibles niveaux d'oxygène ; car le taux de diffusion de l'oxygène dans l'eau n'est que 1/10000 de celui de l'air [140].

IV.3.3.3 La taille des particules du soufre dans les engrais :

Le taux d'oxydation du S^0 n'est pas seulement influencé que par les paramètres du sol et les conditions climatiques mais aussi par la surface spécifique du S^0 exposés à l'attaque microbienne. Ce dernier paramètre peut être

contrôlé en choisissant une granulométrie de S^0 adaptée au maintien d'une croissance maximale de la plante.

Les études effectuées [143] sur la granulométrie du soufre ont montré qu'une taille trop petite entraînerait un excès de sulfates et leur lessivage potentiel. Tandis qu'une grande taille produirait des sulfates insuffisants pour la croissance des plantes.

L'oxydation du soufre élémentaire dans le sol est très influencée par la taille des particules du soufre présents dans les engrais. En effet, l'oxydation de S^0 augmente avec la diminution de la taille des particules. Par ailleurs, la manipulation du soufre élémentaire, en poudre fine, présente en plus des difficultés de sa manutention physique, un grand risque d'explosion dû à l'abrasion ou à l'écrasement [144]. Il est donc recommandé d'incorporer le S^0 non micronisé dans les engrais granulés, malgré le faible taux d'oxydation de soufre et une faible efficacité agronomique [135]. Pour cette raison, les producteurs d'engrais ont développé des procédés de broyage du soufre à des granulométries acceptables. Dans ce cadre en 2011 Chien et coll. [144], ont proposé la cogranulation des engrais TSP, DAP ou l'urée avec des particules de S^0 de petite taille (< 0.15 mm).

Li et Caldwell [130], ont étudié l'effet de la taille des particules sur l'oxydation de S^0 dans le sol à quatre granulométries : 10-20, 30-50, 60-80 et <100 mesh (correspond à 2000-841, 595- 297, 250- 177 et < 149 μm) et à deux doses, 10 et 50 mg du soufre/100 g de sol. Le temps d'incubation allait de 10 à 60 jours pour toutes les tailles de particules, et jusqu'à 180 jours pour les plus petites. Les résultats de cette étude (tableau 1-6), montrent que plus la taille des particules sont petites, plus le taux d'oxydation augmente. De plus, l'oxydation des particules de S < 100 mesh (< 149 μm) atteignent un maximum d'environ 50 % d'oxydation après 60 jours d'incubation.

Tableau 1-6 : L'effet de la taille des particules, du taux d'application et du temps d'incubation sur l'oxydation de S^0

Taille des particules, mesh	Temps d'incubation (jours)													
	10		20		30		60		90		120		180	
	Taux d'application, mg S/100g de sol													
	10	50	10	50	10	50	10	50	10	50	10	50	10	50
	mg S oxydé													
10-20	0.1	0.2	0	0.1	0.1	0.3	0	0.4						
30-50	0.2	0.6	0.1	0.8	0.2	1.4	0.5	1.6						
60-80	0.3	1.1	0.3	1.6	0.5	2.1	1.0	6.3	0.9	5.7	0.9	10.6	2.0	12.8
<100	1.5	6.7	2.0	16.1	2.9	22.7	5.8	28.1	4.3		4.6		5.3	

En effet, la taille des particules et la quantité adéquate de S^0 ont un impact direct sur le taux d'oxydation. Watkinson et Blair [143] ont postulé en 1993, un modèle cubique qui tient compte de l'oxydation des particules du soufre élémentaire (équation 1).

$$\frac{m}{m_0} = \left[1 - \frac{at}{(bc)^{0,5}}\right]^3 \qquad (1)$$

Avec :

m = masse de S^0 restante.

m_0 = masse de S^0 appliquée à l'origine.

a = constante de la vitesse d'oxydation de soufre en termes de réduction du diamètre des particules de S^0 par unité de temps

t = temps en jours depuis l'application

(bc) = moyenne géométrique de l'intervalle de granulométrie de S^0 ;

b = diamètre minimal, c = diamètre maximal (mm) ; avec c/b <2.

Par ailleurs, la constante de vitesse (a) qui représente le taux d'oxydation de S^0 pour un ensemble donné des conditions des régions climatiques (donnés de tableau 1-7) [85], peut être calculée par substitution comme suit :

$$a = \frac{1 - \left({}^{m}/_{m_0}\right)^{\frac{1}{3}¤(bc)^{0,5}}}{t} \qquad (2)$$

Tableau 1-7: Constantes de vitesse pour l'oxydation du S élémentaire dans les îles du Nord et du Sud de la Nouvelle-Zélande

Région	Température moyenne du sol (100mm) °C	Précipitations annuelles moyennes (mm)	Taux de constante 'a'
1- Nord de l'île de nord (tempéré chaud)	13 - 15	1500	0,21
2- Centre et sud de l'île de nord (tempéré froid)	12 - 13	800-1500	0,16
3- Ouest de l'île de sud (tempéré froid, fortes pluies)	9 - 11	2000-3000	0,17
4- Nord Est de l'île de sud (froid)	9 - 11	800-1000	0,15
5- Sud de l'île de sud (tempéré froid)	8 - 10	400-1200	0,12

Lorsque la constante ‘a’ est connue, on peut facilement déterminer la quantité du S^0 d’une taille connue oxydée à un temps donné. Cette information est très importante et très utile car il permet d’ajuster la taille des particules du S^0 aux conditions climatiques des régions. La figure 1-16, représente le graphe des effets de la taille des particules (75-150 et 250-500 µm) sur l'oxydation de S^0 à deux endroits pour a = 0,21 et 0,12 [85]. En effet, les particules du soufre élémentaire d’une taille de 75-150 µm, trouvant dans la région a=0,21, sont oxydées après 400 jours. Alors que ceux du site a=0,12 ne sont oxydées qu’après 700 jours.

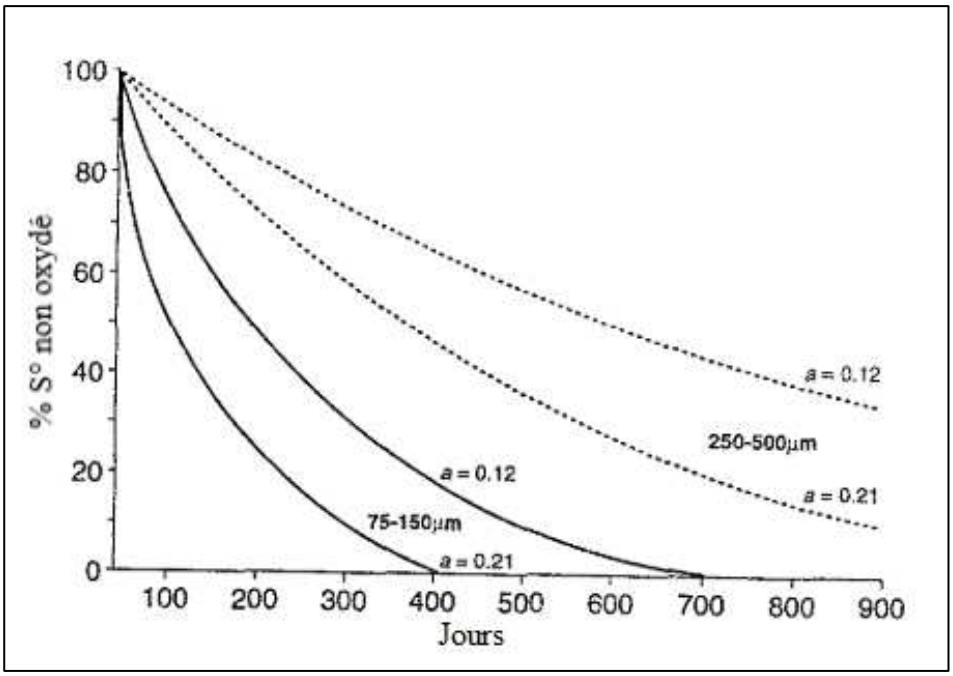


Figure 1-16: Effets de la constante 'a' et de la taille des particules sur le pourcentage de S^0 oxydé en fonction du temps.

Les figures 1-17 et 1-18 ci-après, montrent que le taux d'oxydation en fonction de la taille des particules du S^0 pour deux valeurs de la constante de vitesse a= 0,21 et a= 0,12. Pour la valeur de a=0,21, les particules de S^0<150 µm s'oxydent dans l'année qui suit l'application, tandis que les particules supérieures à 250 µm s'oxydent après deux ans alors que celles qui dépassent les 500 µm ne s'oxydent qu'après quatre ans (96 % oxydées dans les trois ans). Nous remarquons également en comparant les courbes des deux graphes ci-dessous que dans le cas ou a = 0.12, la vitesse d'oxydation est beaucoup plus lente que pour a = 0,21. Par conséquent , plus la constante de vitesse a est faible, plus les particules de S^0 doivent être fines [85].

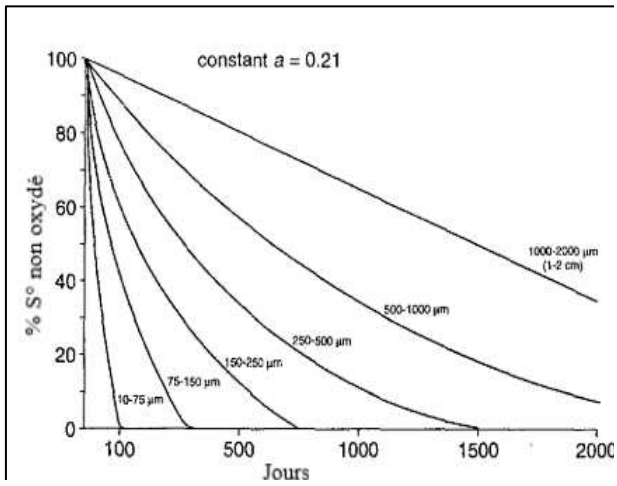


Figure 1-17 : Temps d'oxydation pour différentes gammes de granulométrie de S^0 où la constante de vitesse a = 0,21

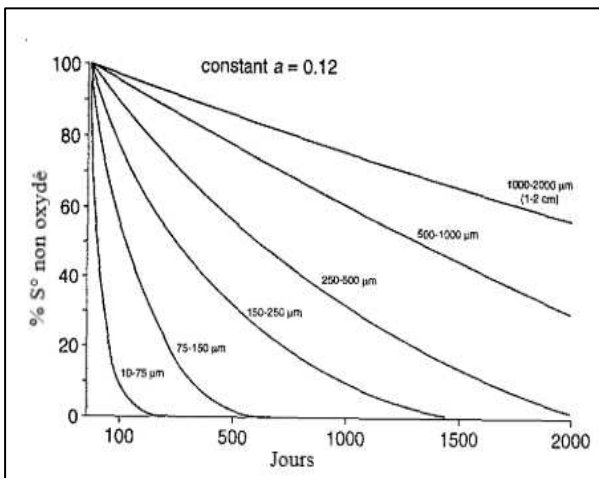


Figure 1-18 : Temps d'oxydation pour différentes gammes de granulométrie de S^0 où la constante de vitesse a = 0,12.

Selon plusieurs travaux [145]–[148], l'emploi des fines particules du soufre élémentaire dans le sol, n'est pas toujours recommandé pour plusieurs raisons:

- La difficulté de manipulation et d'application des particules très fines du S^0 dans les engrais ;
- L'irritation des particules fines du S^0 des yeux et des poumons ;
- Les particules fines du S^0 sont sensibles à la perte au vent ou au transfert à la surface de l'eau d'irrigation ;
- Le risque d'incendie et d'explosion.

De plus, dans certains pays la taille des particules du S^0 permises pour une application agricole est limitée au maximum à 20% < 150 µm [85].

En résumé, sur la base de ces travaux précédemment réalisés sur la granulométrie des particules de soufre, il ressort que : 50% des particules de S^0 inférieur à 150 µm, 25% inférieur à 250 µm et 100% inférieur à 1000 µm sont les proportions les plus recommandées pour une utilisation efficace du soufre en agriculture.

Par ailleurs, selon d'autre travaux [149], [150] l'hydrophobicité du soufre est un facteur important et limitant de son oxydation dans le sol.

V. Conclusion

Dans ce chapitre bibliographique, nous avons présenté de manière explicite les différents volets relatifs à la question de la dispersion du soufre dans les engrais.

Nous avons fait une présentation succincte de différents types des engrais et leur mode de fabrication. Nous avons mis plus l'accent sur l'engrais triple superphosphate objet des travaux de cette thèse. Ensuite, nous avons présenté des généralités sur les tensioactifs avec un bref aperçu sur leurs caractéristiques.

Dans ce chapitre bibliographique, nous avons également mis l'accent sur le phénomène de la dispersion du soufre. Il s'est avéré que le soufre est un élément très important car il a un large champ d'application, puisqu'il est utilisé dans la formation et la composition de plusieurs matières : tel que le caoutchouc, les médicaments, les engrais, ….

Plusieurs travaux ont rapporté l'incorporation du soufre dans les engrais. Ces études ont montré que la dispersion des particules de soufre fines et uniformes dans les engrais est d'une grande importance pour le développement agricole. En effet, l'oxydation biologique du soufre en sulfate dans le sol est pertinente pour qu'il soit accessible aux plantes. Cette oxydation dépend des propriétés du sol et de la taille des particules du soufre. La revue de la littérature montre qu'il existe une forte interaction entre la taille fine des particules du soufre dispersées dans les engrais (ou directement dans le sol), les paramètres climatiques et les propriétés du sol sur le taux d'oxydation du soufre élémentaire en sulfate.

En fait, la granulométrie des particules du soufre et leur dispersion dans l'engrais fera l'objet des travaux de cette thèse. Plus la taille des particules du soufre dans les engrais est petite, plus le temps d'oxydation dans le sol est réduit plus l'engrais enrichi sera efficace.

CHAPITRE II :
ÉVALUATION DE L'EFFET DE CERTAINS PARAMETRES SUR LA DISPERSION DU SOUFRE ELEMENTAIRE DANS L'ENGRAIS TRIPLE SUPERPHOSPHATE

I. Introduction

Dans le domaine des engrais, pour réussir et garantir un produit fini de bonne qualité physico-chimique il est indispensable de respecter rigoureusement les conditions de réglage des paramètres du procédé de leur production.

Comme pour tout autre type d'engrais, la fabrication de l'engrais triple superphosphate (TSP) nécessite une parfaite maitrise de toutes les étapes de la production y compris les paramètres procédés. A ce sujet, plusieurs chercheurs [21], [22], [151] se sont intéressés non seulement qu'à l'amélioration du rendement et au développement de la qualité de ce produit phosphaté mais aussi à la réduction des coûts de fabrication et de manutention.

Dans le cadre de cette partie de thèse, nous nous sommes intéressés à la fabrication d'un engrais triple superphosphate enrichi en soufre élémentaire (TSP-S). Notre objectif consiste à préparer l'engrais TSP enrichi du soufre élémentaire dont les particules sont finement et uniformément dispersées. Car, comme il a été mentionné dans la partie bibliographique de cette thèse que plus la taille des particules de soufre est petite, plus il s'oxyde rapidement dans le sol et plus les plantes efficacement en bénéficient.

Pour atteindre cet objectif, nous avons, d'abord, étudié certains paramètres susceptibles d'influencer la production de l'engrais enrichi avec du soufre élémentaire TSP-S. Mais avant, nous présenterons une description succincte des différentes étapes du procédé de fabrication de ce type d'engrais.

Par ailleurs, la méthodologie des plans d'expériences a été utilisée afin de mieux mener les tests expérimentaux tout en réduisant leur temps et leur coût. Dans ce chapitre, le plan de criblage et plus spécialement de Plackett-Burman a été utilisé afin de déterminer les facteurs les plus influents sur le processus de dispersion du soufre dans l'engrais TSP.

Pour cela, nous avons évalué les effets de dix paramètres sur une réponse, à l'aide d'un plan de criblage de Plackett-Burman. Le traitement des données de ce plan, basé sur la mesure de la taille des particules du soufre, nous a permis

d'identifier les facteurs ayant un poids significatif sur le procédé de l'enrichissement de l'engrais TSP en soufre élémentaire.

II. Matériel et méthodes

II.1 Procédé de fabrication de l'engrais TSP

Au niveau laboratoire, le procédé de fabrication de l'engrais phosphaté, type triple superphosphate, consiste à attaquer le minerai phosphaté finement broyé par l'acide phosphorique. Plusieurs paramètres et conditions expérimentales sont mis en jeu pour la fabrication de l'engrais TSP.

II.1.1 Chimie de l'engrais TSP

Le triple superphosphate est un engrais simple qui ne contient que du P_2O_5 à environ 46%. Au laboratoire il est produit par attaquer le minerai phosphaté par l'acide phosphorique (ACP) à 42% en P_2O_5 pour former le phosphate monocalcique est monohydrate ($Ca(H_2P0_4)_2.H_20$). Ce dernier est soluble dans l'eau et directement assimilable par les plantes. Le phosphate utilisé est finement broyé à des granulométries dont 90% des particules ont une taille ≤ 160 µm ou 80% ≤ 80 µm.

La réaction principale de fabrication de l'engrais TSP est la suivante (1) :

$$(1) \quad Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 14H_3PO_4 \longrightarrow 10Ca(H_2PO_4)_2 + 2HF$$

Cependant, vue les impuretés présentes dans le minerai phosphaté et l'acide phosphoriques, des réactions secondaires ont lieu.

$$(2) \quad CaO + 2HF \longrightarrow CaF_2 + H_2O$$
$$(3) \quad 3MgO + 2H_3PO_4 \longrightarrow Mg_3(PO_4)_2 + 3H_2O$$
$$(4) \quad 3Na_2O + 2H_3PO_4 \longrightarrow 2Na_3PO + 3H_2O$$
$$(5) \quad Fe_2O_3 + 2H_3PO_4 \longrightarrow 2FePO_4 + 3H_2O$$
$$(6) \quad Al_2O_3 + 2H_3PO_4 \longrightarrow 2AlPO_4 + 3H_2O$$

La figure 2-19 ci-dessous, représente le procédé Saint-Gobain pour la

fabrication de l'engrais triple superphosphate [152].

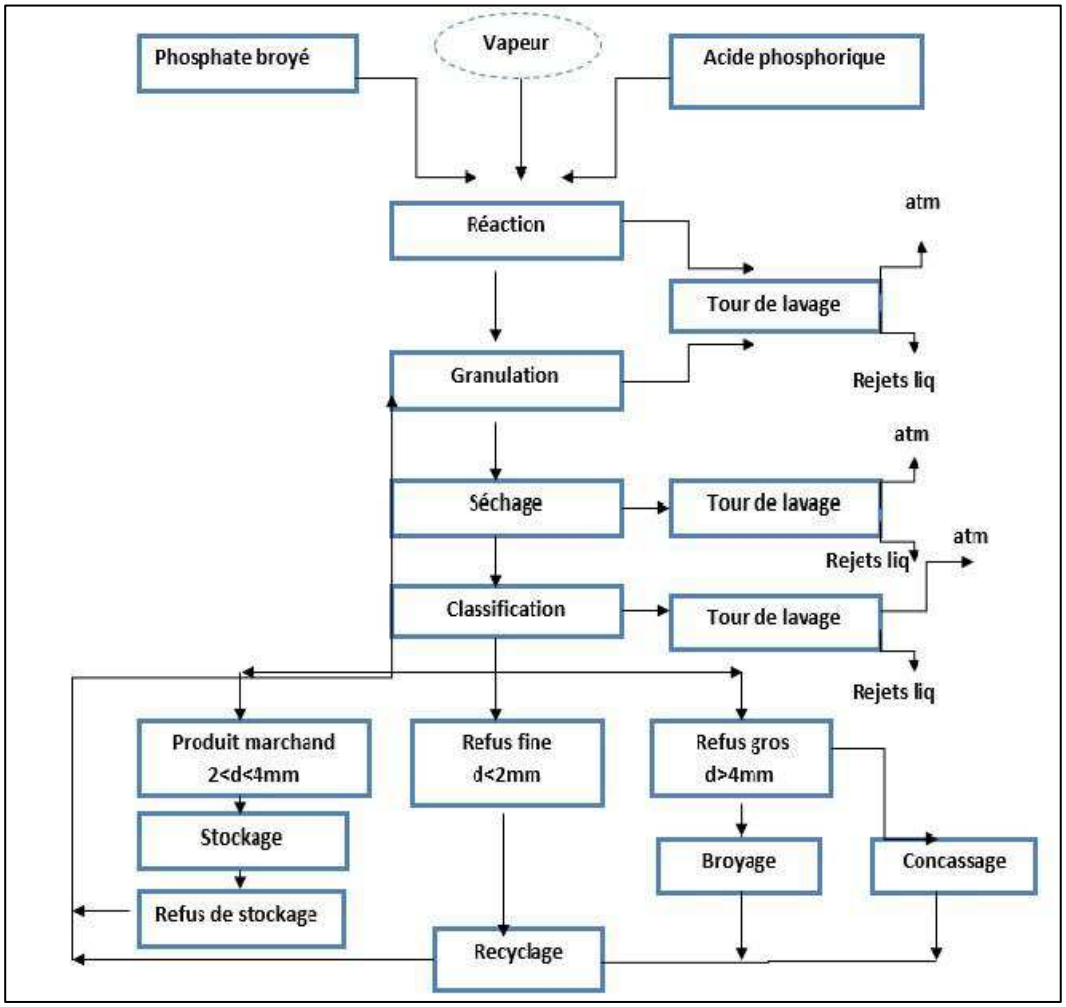


Figure 2-19 : Les étapes d'un procédé de fabrication de l'engrais TSP

Le minerai phosphaté est caractérisé par une composition chimique bien définie. La connaissance de la teneur en chaque composé contenu dans le minerai est nécessaire pour la détermination de taux d'acidulation théorique. Le tableau 2-8 ci-dessous, présente la composition chimique d'un minerai phosphaté de Maroc.

Tableau 2-8: La composition chimique de phosphate de Maroc (Site de Khouribga)

L'élément	%
P_2O_5	29,62
Al_2O_3	0,52
Fe_2O_3	0,22
MgO	0,86
Na_2O	0,88
SO_3	2,32
CaO	49,17
F^-	4,01

En outre, l'engrais triple superphosphate standard répond généralement à certaines caractéristiques comme le montre le tableau suivant (tableau 2-9).

Tableau 2-9: Caractéristiques de l'engrais TSP

P_2O_5 Soluble eau	> 43 %
P_2O_5 Soluble eau + Citrate	> 46 %
P_2O_5 Total	> 47 %
Humidité	< 5 %
pH	3
Densité non tassée ; densité tassée	1,06 ; 1,17
Granulométrie	> 90 % compris entre 1 et 4 mm

Avec :

- ✓ **P_2O_5 total :**

Constitue l'ensemble des fractions de P_2O_5 contenues dans l'engrais triple superphosphate, y compris les fractions soluble et insoluble.

- ✓ **P_2O_5 soluble eau :**

Il s'agit du P_2O_5 de l'engrais soluble dans l'eau pure. Le P_2O_5 soluble eau, doit en principe correspondre au phosphate monocalcique $Ca(H_2PO_4)_2$.

✓ **P_2O_5 soluble citrate :**

Il s'agit de la fraction de P_2O_5 de l'engrais soluble dans une solution aqueuse de citrate d'ammonium, mais insoluble dans l'eau. Le P_2O_5 soluble citrate, correspond en principe au phosphate bicalcique $CaHPO_4$.

II.1.2 Le taux d'acidulation

Pour l'engrais TSP, le taux d'acidulation (TAC) décrit le rapport entre le taux de P_2O_5 contenue dans l'acide phosphorique et le taux de P_2O_5 contenue dans le minerai phosphaté. Ce rapport varie généralement entre 2,4 et 2,6. Le taux d'acidulation théorique est déterminé selon la formule suivante :

$$M = 2.53\%\ CaO + 1.17\%\ MgO + 0.76\%\ Na_2O + 0.89\%\ Fe_2O_3 + 1.39\%\ Al_2O_3 - \%P_2O_5 - 1.77\%\ SO_3 - 3.74\%\ F. \quad (1)$$

- M présente la quantité en g en P_2O_5 de l'acide phosphorique nécessaire pour l'attaque de 100 g de phosphate.
- Les % en CaO ; % en MgO ; % en N_{a2O}…etc, sont les teneurs du minerai de phosphate en ces éléments.

De ce fait :

$$TAC = \frac{M}{\%\ P_2O_5\ \text{du minerai}} \quad (2)$$

Dans le procédé de fabrication de l'engrais TSP, l'acidulation est effectuée par l'acide phosphorique à 42% en P_2O_5. L'acide phosphorique 42% est préparé par un mélange homogène de l'acide 54% et l'acide 29%. Le tableau ci-dessous (tableau 2-10), présente la composition chimique de l'acide 42% après sa préparation.

Tableau 2-10 : La composition chimique de l'acide phosphorique (42% en P2O5)

L'élément chimique	La teneur en %	La teneur en ppm
P_2O_5	42,00	-
CaO	0,23	-
MgO	0,96	-
Al_2O_3	0,23	-
Fe_2O_3	0,32	-
K_2O	0,07	-
Cd (ppm)	-	18
V (ppm)	-	167

La méthode de préparation de l'acide phosphorique à 42% en P_2O_5, consiste à mélanger une quantité X_1 de l'acide phosphorique 54% avec une quantité X_2 de l'acide phosphorique 29%. Le calcul mathématique effectué pour préparer un litre d'acide phosphorique (42%) est comme le suivant :

$$X_1 \times 29\% + X_2 \times 54\% = 1000 \times 42\% \quad (3)$$

$$X_1 + X_2 = 1000 \quad (4)$$

De ce fait les quantités nécessaires pour préparer un tel acide est :

X_1 = 480ml d'acide phosphorique 29%

X_2 = 520ml d'acide phosphorique 54%.

II.1.3 Le murissement et la granulation

II.1.3.1 La période de murissement

Le produit obtenu (appelé aussi bouillie), après la fabrication de l'engrais triple superphosphate, est placé dans l'étuve à 60°C pendant 5 heures ensuite laissé à 40°C pendant toute la période de murissement (21 jours). L'étape de murissement est très importante pour continuer la réaction de fabrication de

l'engrais. En effet, le phosphate non converti va être attaqué par l'acide phosphorique n'ayant pas réagi. Selon des études [152], [153], la période de murissement est estimée de 21 jours.

Au niveau industriel, la période de murissement est une étape décisive dans le processus de fabrication de l'engrais triple superphosphate, est ce pour plusieurs raisons [153] :

- Assurer l'homogénéité de l'engrais ;
- Diminuer l'émanation des poussières ;
- Bien sécher le produit pour diminuer la prise en masse de l'engrais ;
- Réduire les coûts d'exploitation.

Au niveau laboratoire, un suivi de murissement est effectué pour s'assurer de la fin de la réaction de production de l'engrais, via le contrôle de certaines caractéristiques à savoir : l'humidité, % P_2O_5 soluble eau, % P_2O_5 soluble eau + citrate, % P_2O_5 totale et le taux d'acidité libre.

Après le murissement, le produit est concassé puis broyé à une finesse inférieure à 500 µm, avant d'être soumis à l'étape de la granulation.

La figure 2-20, présente l'apparence de l'engrais triple superphosphate avant la fin de la période de maturation.



Figure 2-20 : L'aspect de l'engrais triple superphosphate avant maturation

II.1.3.2 Le procédé de granulation

la granulation est effectuée dans de nombreux domaines [154], afin de répondre à plusieurs objectifs à savoir :

- L'amélioration des propriétés d'écoulement de solide ;
- La production des grains à des propriétés physiques différentes de produit de départ ;
- Minimiser les pertes ;
- Réduire les pollutions et le risque d'inhalation et d'explosion…etc.

La granulation est une étape clé dans le processus de fabrication des engrais [155]. Cette opération permet d'améliorer plusieurs caractéristiques telles que : la fluidité, la force, la solubilité, la réactivité, le comportement de séparation et l'apparence. En outre, les objectifs et les avantages de la granulation sont nombreuses [156] :

- La production des formes structurelle utiles ;
- La réduction des pertes par dépoussiérage ;
- La réduction de l'agglomération et la formation de blocs ;
- L'augmentation de la densité en vrac avec amélioration des propriétés de stockage et d'expédition ;
- Le contrôle de la porosité et du rapport surface/volume…etc.

Au niveau industriel, plusieurs appareils sont utilisés pour la granulation. Cependant, les tambours rotatifs de granulation restent toujours les plus utilisés [13]. Au niveau laboratoire, la granulation est effectuée dans un plateau tournant avec injection de la vapeur d'eau sur le produit jusqu'à granulation. La figure 2-21, ci-dessous illustre l'appareil de la granulation utilisé au laboratoire.



Figure 2-21 : Montage laboratoire de granulation de l'engrais triple superphosphate

Il est à noter que plusieurs paramètres influencent le rendement en granulation ; à savoir l'inclinaison de plateau, la vitesse de rotation, le taux d'humidité…etc. Un rendement en granulation de 90% correspond au pourcentage des granules entre 1 et 4 mm.

Selon la norme ISO 8157, un engrais granulaire est un engrais formé de particules d'une taille moyenne prédéterminée, généralement comprise entre 1 et 4 mm [156].

Il est a noté que l'étape de murissement de la bouillie de l'engrais triple superphosphate ne se fait pas au niveau industriel ; car la bouillie générée au niveau du réacteur déborde directement dans le granulateur. Le flowsheet en annexe 2-1, présente le processus de fabrication de l'engrais TSP au niveau du groupe OCP (Office chérifien de phosphate-Maroc).

II.1.4 Séchage et stockage

Après l'étape de la granulation, le produit est séché dans une étuve à 40°C avant d'être contrôlé par plusieurs tests de caractérisations physicochimiques.

Au niveau industriel, l'engrais séché est classifié selon des tranches granulométriques bien déterminées. La tranche granulométrique commercialisée est celle comprise entre 2 et 4 mm, qui après sélection, elle est conditionnée puis stockée dans des cuves de stockage.

II.2 Méthode de fabrication de l'engrais TSP enrichi en soufre

II.2.1 Aperçu sur le procédé de fabrication de l'engrais TSP-S

Le procédé utilisé dans le cadre de ce travail, pour la fabrication de l'engrais triple superphosphate enrichi en soufre élémentaire (TSP-S), est similaire au procédé de fabrication de l'engrais TSP standard. Néanmoins, pour la fabrication de l'engrais TSP-S, le soufre élémentaire chauffé à une température de 65°C est ajouté à l'acide phosphorique. L'ensemble est introduit dans le réacteur. La figure 2-22 ci-après, illustre les différentes étapes de fabrication de l'engrais TSP-S.



Figure 2-22 : Les étapes de procédé de fabrication de l'engrais TSP-S

En bref, les étapes de fabrication de l'engrais TSP enrichi en soufre sont :

- Fournir un premier flux de soufre élémentaire fondu ;
- Fournir un second flux d'acide phosphorique ;
- Mélanger le premier et le second flux à la température 65°C sous une agitation moyenne, en présence d'un tensioactif ;
- Combiner l'émulsion obtenue avec le phosphate pour avoir une bouillie humide d'engrais triple superphosphate contenant du soufre.
- Sécher la bouillie obtenue à 60°C pendant 24 heures, ensuite à 40°C jusqu'à murissement.
- Concasser la bouillie séchée, puis broyer à une granulométrie inférieure à 500 µm.
- Granuler le broyat obtenu dans un tambour de granulation.

Le procédé d'incorporation du soufre élémentaire dans l'engrais TSP n'est pas sans difficultés. En effet, le soufre élémentaire est très hydrophobe. Des agrégats de grandes tailles sont formés dès son ajout en un milieu aqueux tel que l'acide phosphorique.

La figure 2-23, montre l'aspect des agrégats de soufre qui se forment lorsque le soufre élémentaire est ajouté à l'acide phosphorique chauffé à 65°C, sans tensioactifs.



Figure 2-23 : Agrégats de soufre élémentaire

II.2.2 La méthodologie des plans d'expériences pour le criblage des paramètres

II.2.2.1 Rappel sur la méthodologie des plans d'expériences et le plan de criblage

Afin d'évaluer le poids de plusieurs paramètres sur le procédé de fabrication de l'engrais triple superphosphate enrichi en soufre élémentaire, nous avons employé la méthodologie des plans d'expériences.

Le plan d'expériences (PE), appelé en anglais « Design Of Experiments » (DOE) est une approche statistique qui permet d'analyser les effets de plusieurs facteurs indépendants (Xi) et leur interaction sur une variable dépendante (Y). Ces plans de criblage permettent d'identifier les facteurs les plus influents et des interactions éventuelles entre les facteurs en un minimum d'expériences avec maximum de confiance sur l''information obtenue. La figure 2-24, présente une schématisation de ce système.

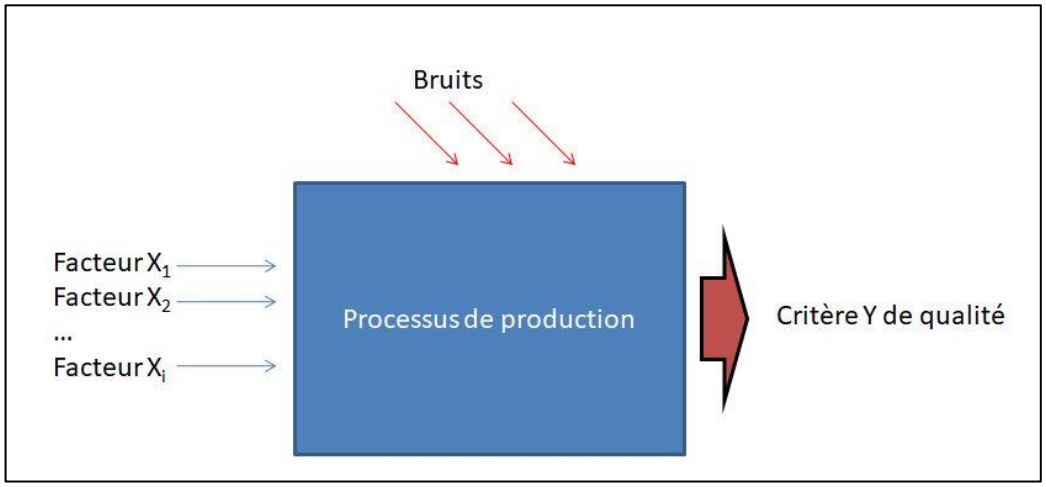


Figure 2-24 : Schématisation de processus des plans d'expériences

Selon la littérature [157]–[160], la méthodologie des PE vient pour surmonter les inconvénients de la méthode classique dite : la méthode d'un facteur à la fois (en anglais One Factor At Time OFAT). La méthode classique consiste à étudier l'influence d'une variable tout en maintenant les autres fixes. Cela génère, lorsqu'on a plusieurs facteurs, énormément d'expériences. De plus,

l'OFAT conduit parfois à des produits ou des processus finaux non adaptés ou non optimisés [161]. Cela peut être expliqué par la présence des interactions entre les facteurs que la méthode OFAT néglige. Il est à signaler que la méthode OFAT est une démarche très onéreuse de par l'information qu'elle apporte.

Les plans factoriels complets, fractionnaires et de Plackett-Burman, tous à deux niveaux pour chaque facteur, sont les plus utilisés dans l'étape de sélection des facteurs pour leur efficacité et le cout de l'étude [160], [162]–[167]. En générale quand on a peu ou pas d'information sur un procédé on commence toujours par chercher les paramètres qui ont un effet parmi plusieurs. Dans l'industrie des phosphates et ses dérivés plusieurs travaux [168]–[172] avaient recours aux plans de criblage pour l'optimisation des procédés.

II.2.2.2 Le plan de Plackett-Burman pour le criblage des paramètres de dispersion du soufre dans l'engrais triple superphosphate.

Dans ce travail, afin d'investiguer notre problématique : la dispersion du soufre élémentaire dans l'engrais triple superphosphate, nous avons utilisé le plan de criblage de Plackett-Burman. En effet, ce plan est largement utilisé par de nombreux auteurs et dans différents spécialités, afin de dégager le maximum d'informations en un minimum d'expériences et temps [173]–[176]. En plus, ce plan permet non seulement de réduire le nombre d'expériences, mais aussi de déterminer les variables influençant la réponse en vue d'une optimisation ultérieure. Le plan Plackett-Burman utilisé dans cette étude nous a permet de sélectionner les facteurs qui ont un poids significatif sur la coalescence des particules de soufre élémentaire lors de leur incorporation dans l'engrais triple superphosphate parmi plusieurs autres paramètres.

A ce sujet, notre choix s'est porté sur dix paramètres en se basant sur plusieurs critères, à savoir :

- L'examen de l'existant de processus de fabrication de l'engrais triple superphosphate standard au niveau laboratoire.

- Les résultats rapportés par des industriels et des experts dans ce domaine [123], [177], [178].
- Les travaux antérieurs effectués dans les laboratoires de recherche et développement du groupe OCP Site industrielle de Jorf Lasfar.

Le plan choisi dans le cadre de ce travail est à deux niveaux de variation. Chaque variable X_i prend :

- Un niveau haut (+1 ou +) et
- Autre niveau bas (-1 ou -).

Le tableau 2-11 ci-dessous, présente les dix paramètres choisis avec leurs niveaux de variation.

Tableau 2-11 : Le réglage des paramètres de plan Plackett-Burman

	Paramètre	Unité	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
1	Température de chauffage de l'ACP	°C	65	120
2	Temps d'agitation de mélange	min	5	20
3	Vitesse d'agitation de mélange	Tr/min	100	300
4	La dose de l'additif dispersant	%	0,5	1,5
5	Le titre de P_2O_5de l'ACP	%	42	54
6	L'origine de réactif tensioactif		Anionique	Non-ionique
7	La température de mélange réactionnel	°C	65	110
8	La teneur en soufre	%	10	20
9	Le mode d'incorporation du soufre	–	Poudre	Fondu
10	La teneur en soufre sous forme acide sulfurique	%	0	30

La réponse dans cette étude, la taille des particules du soufre élémentaire incorporé dans l'engrais phosphaté, est mesurée directement sur la bouillie de l'engrais triple superphosphate.

La mesure de la réponse expérimentale est effectuée avec un Stéréomicroscope binoculaire, série DZ 1805- Euromex (figure 2-25).



Figure 2-25 : Stéréomicroscope utilisé pour la mesure de la taille des particules du soufre

III. Résultats et discussion

III.1 La matrice d'expériences de criblage

Le plan de Plackett-Burman est construit sur la matrice orthogonale d'Hadamard [165]. Ce plan de criblage en plus qu'elle est très économique, elle est aussi optimale vis-à-vis de tous les critères de qualité des matrices d'expériences [167]. De plus, cette matrice présente les propriétés suivantes [179]:

- Les éléments sont à deux niveaux + 1 ou – 1 ;
- La matrice est carrée et possède un nombre de lignes (ou nombre d'expérience) multiple de 4 ;

- La matrice est orthogonale, c'est-à-dire que le produit scalaire de deux lignes (ou de deux colonnes) est égal à zéro.

Dans cette étude, nous avons étudié l'effet de dix facteurs, sur la dispersion des particules de soufre élémentaire dans l'engrais triple superphosphate. Pour cela nous avons postulé un modèle de degré 1 (équation (5). Pour récolter les données nous avons utilisé le plan de Plackett-Burman pour organiser les expériences.

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^{n} a_i X_i \qquad (5)$$

Avec :

Y : la réponse prédictive (la taille moyenne des particules de soufre élémentaire) ;

a_0 : la valeur de la réponse au centre de domaine d'étude (la moyenne) ;

a_i : l'effet de chaque facteur ;

X_i : les facteurs codés.

Le modèle mathématique postulé à priori dans cette étude exige 12 essais expérimentaux pour les 10 paramètres étudiés (X_1, X_2, ……, X_{10}). Le tableau 2-12 ci-dessous, présente la matrice expérimentale avec les variables centrées réduites.

Tableau 2-12 : La matrice d'expérience de 10 facteurs

N° exp	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8	X_9	X_{10}
1	+1	+1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1
2	-1	+1	+1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1
3	+1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	+1	-1	-1
4	-1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	+1
6	-1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	+1

7	+1	-1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	+1
8	+1	+1	-1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	-1
9	+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	-1	+1	+1
10	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	-1	+1
11	+1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	-1
12	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1

III.2 Plan expérimental de dispersion du soufre dans l'engrais triple superphosphate

Le plan d'expérimentation est construit en remplaçant chaque valeur codée, du tableau 2-13, par les valeurs réelles correspondantes. Puis les essais se sont effectués selon le tableau du plan d'expériences (tableau 2-13).

Nous avons ensuite déterminé la taille des particules de soufre par le Stéréomicroscope pour les dix essais. Les résultats expérimentaux sont regroupés dans la dernière colonne du tableau 2-13.

Tableau 2-13 : Le plan expérimental de Plackett-Burman avec la réponse

N° exp	**T de chauffage de l' ACP**	**Temps d' agitation**	**Vitesse d' agitation**	**Dose de l' additif**	**Titre de P_2O_5**	**L' origine de dispersant**	**T de mélange**	**Teneur en S^0**	**Mode d' ajout de S^0**	**Teneur en S^0 sous forme H_2SO_4**	**Y (µm)**
1	120	20	100	1.5	54	Non-ionique	65	10	Poudre	30	**1621**
2	65	20	300	0.5	54	Non-ionique	110	10	Poudre	0	**666**
3	120	5	300	1.5	42	Non-ionique	110	20	Poudre	0	**1071**
4	65	20	100	1.5	54	Anionique	110	20	Fondu	0	**694**
5	65	5	300	0.5	54	Non-ionique	65	20	Fondu	30	**1570**
6	65	5	100	1.5	42	Non-ionique	110	10	Fondu	30	**997**
7	120	5	100	0.5	54	Anionique	110	20	Poudre	30	**1533**

8	120	20	100	0.5	42	Non-ionique	65	20	Fondu	0	**803**
9	120	20	300	0.5	42	Anionique	110	10	Fondu	30	**534**
10	65	20	300	1.5	42	Anionique	65	20	Poudre	30	**683**
11	120	5	300	1.5	54	Anionique	65	10	Fondu	0	**658**
12	65	5	100	0.5	42	Anionique	65	10	Poudre	0	**121**

Les particules du soufre élémentaire dans la bouillie de l'engrais TSP, apparaissent avec des morphologies différentes (figure 2-26), notamment la taille, la forme, la longueur, la largeur, la convexité… etc.

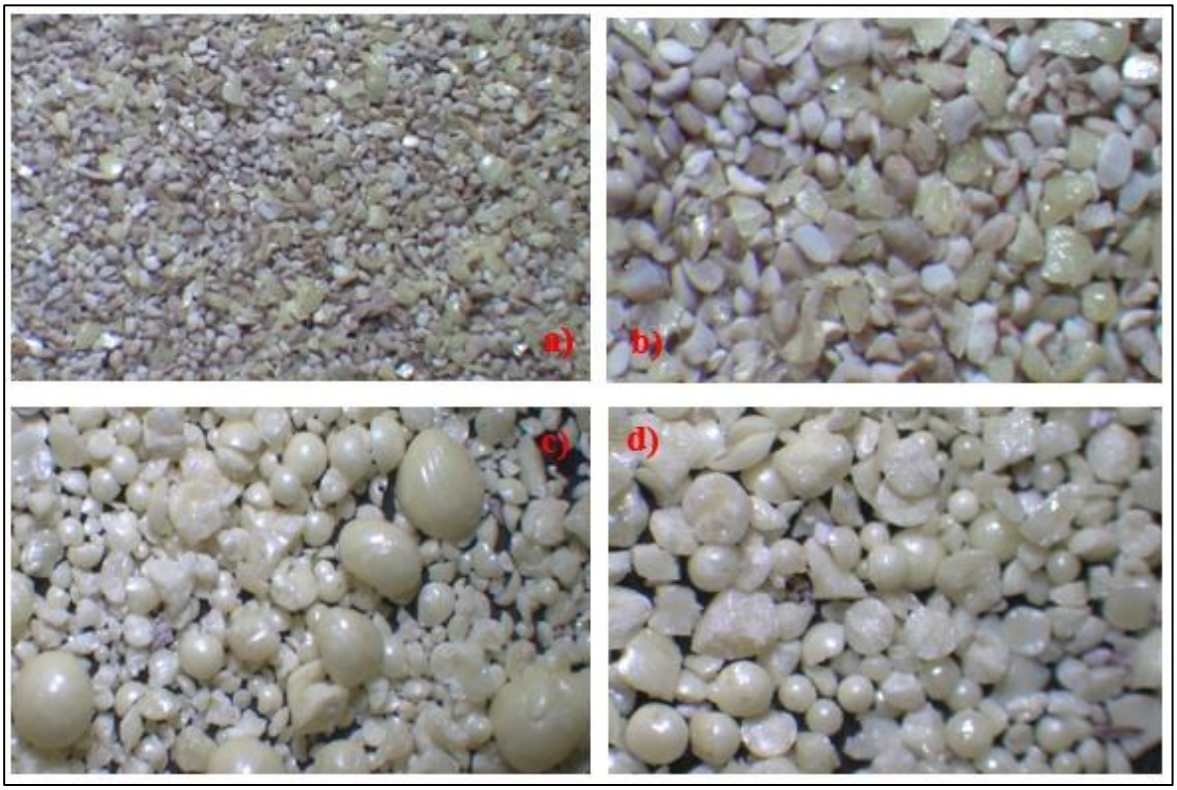


Figure 2-26 : Observation au Stéréomicroscope de la morphologie des particules de soufre dans la bouillie de l'engrais TSP et des particules de soufre séparés. a) Grossissement x2, b) grossissement x5, c) grossissement x1 et d) grossissement x2.

Nous avons utilisé, afin d'assurer la qualité de détermination de la taille des particules de soufre dans l'engrais TSP et d'éviter les difficultés d'échantillonnage, la méthode suivante :

- ✓ Diviser la bouillie de chaque essai expérimental en 5 portions égales ;
- ✓ Effectuer pour chaque portion, 10 mesures de la taille des particules de soufre ;
- ✓ Calculer la taille moyenne des 50 particules mesurées.

A titre d'exemple, le tableau 2-14 fournit une illustration de cette méthode de mesure de la taille des particules de soufre, pour l'un des essais réalisés.

Tableau 2-14: La méthode de mesure de la taille des particules du soufre

Exemple : Essai expérimentale n°2					
Prise d'éch1	Prise d'éch2	Prise d'éch3	Prise d'éch4	Prise d'éch5	Moyenne
777	644	329	490	539	**665.98 µm**
378	1197	350	399	700	
560	882	490	469	588	
518	637	630	175	1295	
483	833	847	378	1022	
238	700	588	714	840	
273	511	294	791	301	
826	553	924	833	553	
322	385	728	280	336	
546	1813	3570	238	532	

III.3 Détermination des effets des facteurs du domaine expérimental

III.3.1 Calcul des coefficients des facteurs

L'analyse statistique des données récoltées lors de la réalisation des expériences du plan de Plackett-Burman utilisé dans cette étude, nous a permis

de déterminer les effets principaux des dix paramètres sélectionnés sur la réponse.

Pour l'estimation des coefficients, nous avons utilisé la méthode des moindres carrés. Cette méthode nous permet d'obtenir une estimation non biaisée des coefficients en minimisant la somme des carrés des résidus. Il est à noter que nous avons utilisé pour le traitement des données de ce plan, le logiciel NemrodW [180].

III.3.2 Le modèle mathématique

Le modèle mathématique du premier degré obtenu par le traitement statistique de plan de criblage expérimentale détaillé dans le tableau 2-6 se présente comme suit :

$$Y = 912.58 + 124.08\,X_1 - 79.08\,X_2 - 48.92\,X_3 + 41.42\,X_4 + 211.08\,X_5 + 208.75\,X_6 + 3.25\,X_7 + 146.42\,X_8 - 36.58\,X_9 + 243.75\,X_{10} \quad (6)$$

A partir de ce modèle mathématique, nous avons pu déterminer l'influence de chaque paramètre expérimental sur la réponse à la fois par l'approche de Pareto et par le graph des effets.

III.3.3 L'approche de Pareto

L'approche de Pareto est constituée d'un diagramme qui montre l'influence des chaque paramètre étudié sur la réponse expérimentale [180]. Ce diagramme est basé sur la décomposition de la variation de réponse à partir de la contribution apportée par chacun des paramètres étudiés. En effet, ce diagramme permet de classer les facteurs influents par ordre de contribution décroissante.

Les résultats de la figure 2-27 et 2-28, respectivement graphe de Pareto et Pareto cumulé, ci-dessous, montrent que les principaux paramètres, parmi les dix facteurs analysés, qui influencent la dispersion des particules de soufre dans l'engrais TSP, par ordre d'importance, sont :

- La teneur en acide sulfurique ;

- Le titre de P_2O_5 ;
- L'origine de tensioactif ;
- La teneur en soufre.

La contribution de ces facteurs sur la variation de la réponse expérimentale est d'environ 86%. Cependant, celle des autres facteurs (la température de chauffage de l'acide phosphorique, le temps d'agitation, la vitesse d'agitation, la quantité d'additif tensioactif, la température de maintien du mélange et le mode d'incorporation du soufre) est très faible. Elles n'expliquent qu'environ 14% de la variation totale de la réponse.

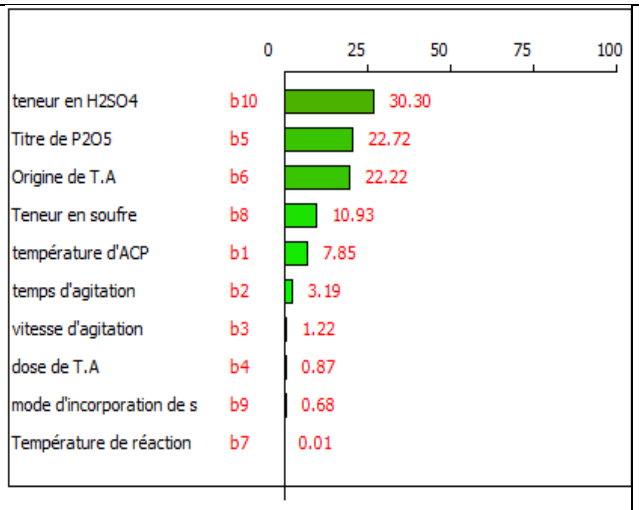


Figure 2-27 : Diagramme de Pareto des effets individuels de la réponse

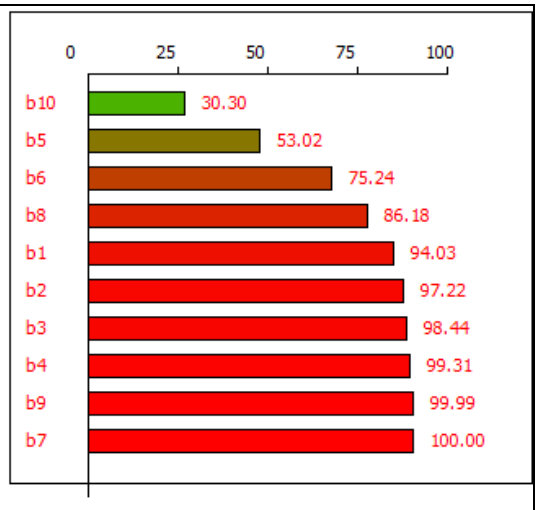


Figure 2-28 : Diagramme de Pareto des effets cumulés de la réponse

III.3.4 Graph des effets

Grace au modèle postulé à priori de l'équation (6) nous avons pu avoir le graphe des effets de dix facteurs. La figure 2-29 ci-dessous, présente l'effet de tous les facteurs sur la taille des particules de soufre élémentaire dans la bouillie de l'engrais TSP.

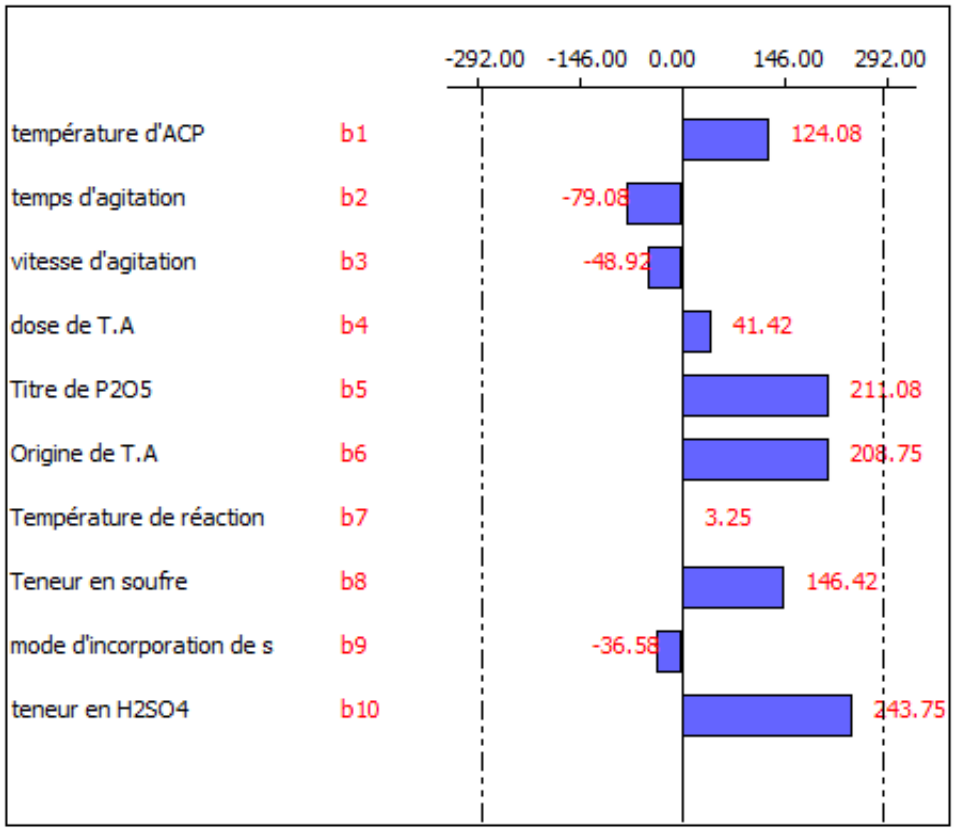


Figure 2-29 : L'effet des facteurs sur la taille des particules de soufre

L'analyse des résultats mentionnés sur la figure 2-29 ci-dessus permet de faire les conclusions suivantes :

- La teneur en H_2SO_4, le titre de P_2O_5, l'origine du tensioactif et la teneur en soufre ont effet significatif sur la réponse.
- Ces quatre facteurs ont un effet positif sur la réponse. Cela se traduit par : plus on passe du niveau bas au niveau haut de ces paramètres la taille des particules de soufre augmente aussi. En conséquence, l'ajout du soufre de l'acide sulfurique augmente la taille des particules de soufre élémentaire dans la bouillie de l'engrais TSP. Un titre P_2O_5 de 54% entraine une augmentation de la taille des particules de soufre, c'est pourquoi il est préférable de travailler avec un titre P_2O_5 de 42% plutôt que 54%. De plus un dispersant anionique et beaucoup mieux qu'un dispersant non ionique. En fin, plus la teneur en soufre augmente plus la taille des particules de

soufre augmente aussi ; c'est pourquoi une quantité de 10% en soufre est suffisante pour une meilleure dispersion des particules de soufre dans l'engrais TSP.

- Les autres six paramètres : la température de chauffage de l'acide phosphorique, le temps d'agitation, la vitesse d'agitation, la quantité d'additif tensioactif, la température de maintien du mélange et le mode d'incorporation du soufre ont tous un effet négligeable. Ceci dit, la contribution de ces paramètres sur la variance totale de la réponse n'est pas statistiquement significative.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le phénomène de dispersion des particules de soufre élémentaire dans l'engrais triple superphosphate. Pour ce faire, la taille des particules de soufre élémentaire a été déterminée par Stéréo microscope. Nous avons utilisé les plans d'expériences de criblage pour évaluer l'effet de plusieurs paramètres expérimentaux sur la réponse mesurée. Grace aux plans de Plackett-Burman, nous avons pu déterminer avec un maximum d'efficacité, l'effet des paramètres étudiés sur la taille des particules de soufre.

L'analyse des données montre que seul quatre paramètres parmi dix étudiés, ont une influence significative sur le processus de dispersion de soufre.

En conclusion, cette étude nous a procuré des informations pertinentes sur le réglage des paramètres du procédé d'enrichissement de l'engrais TSP par des fines particules du soufre élémentaire. Désormais, il est préférable de travailler avec les conditions suivantes :

- Ne pas apporter l'acide sulfurique pour compenser le titre du soufre élémentaire dans l'engrais TSP.
- Travailler avec un titre en P_2O_5 de 42%.
- Utiliser un tensioactif anionique au lieu de non-ionique.

- Une teneur en soufre de 10% et plus approprié que 20% pour une dispersion adéquate des particules de soufre dans l'engrais phosphaté (TSP).

CHAPITRE III :
FORMULATION D'UN NOUVEAU DISPERSANT DU SOUFRE ELEMENTAIRE DANS L'ENGRAIS TRIPLE SUPERPHOSPHATE.

I. Introduction

Dans le chapitre précèdent (chapitre II), nous avons présenté une étude sur les paramètres influençant le procédé de dispersion du soufre dans l'engrais triple superphosphate afin de trouver les conditions idéales pour ledit procédé. Malgré ces conditions opératoires, la dispersion s'améliore davantage par l'ajout des dispersants.

Dans ce chapitre et devant le nombre important de produits susceptibles de disperser le soufre, nous avons voulu évaluer l'impact de certains produits sur la taille des particules de soufre élémentaire dans un procédé de son incorporation dans l'engrais TSP. En effet, plus la taille des particules de soufre est petite plus elles sont bien dispersées dans la matrice de l'engrais.

L'objectif de cette partie de ce travail est d'utiliser le pouvoir dispersant de certains tensioactifs pour réduire la taille des particules de soufre élémentaire et mieux les disperser dans l'engrais TSP.

Des chercheurs [7], [8], [182], avaient recours à plusieurs méthodes pour disperser le soufre dans les engrais. La majorité [8], [183] de ces inventions sont onéreuses, car elles reposent soit sur l'emploi de la force mécanique, hydraulique ou chauffage continu de milieu réactionnel soit directement sur la micronisation du soufre élémentaire. Cependant, nous n'avons pas trouvé de travaux décrivant l'utilisation des tensioactifs seuls pour disperser le soufre à l'état fondu dans les engrais.

Là encore et devant la diversité des produits et le nombre d'expériences à mener dans cette partie, nous avons choisi la démarche des plans d'expériences pour organiser nos essais expérimentaux. Nous avons utilisé le plan de criblage de mélange pour évaluer l'effet de la proportion de plusieurs produits sur la dispersion du soufre dans l'engrais TSP. Ensuite, à l'aide d'un plan de mélange et à partir des produits jugés efficaces par le plan de criblage, nous avons formulé de nouveaux produits dispersants. En effet, Les outils chimiométriques sont largement utilisés pour modéliser et optimiser les réponses mesurables [184].

II. Matériels et méthodes

II.1 Le réglage des paramètres du procédé de fabrication de l'engrais TSP

Nous avons opté, dans ce travail, afin de mieux disperser le soufre élémentaire dans l'engrais triple superphosphate, l'utilisation des tensioactifs comme dispersant. Ces derniers ont la propriété d'être adsorbés sur la surface des particules pour empêcher leur agglomération.

De nombreux travaux [5], [6] ont porté sur l'emplois des tensioactifs pour disperser le soufre à l'état fondu dans les engrais. La majorité de ces travaux sont sous forme de brevets déposés par les producteurs d'engrais. A ce sujet, les auteurs proposent plusieurs solutions pour éviter la coalescence des particules de soufre dans un milieu aqueux.

Dans une invention [182], des tensioactifs anioniques ont été proposés afin de disperser le soufre dans un engrais de phosphate d'ammonium. D'autres travaux [7] décrivent l'utilisation des tensioactifs cationique et/ou non ionique pour le même objectif. Cependant, les travaux cités ci-dessus maintiennent la température de mélange réactionnel proche de la température de fusion de soufre. D'autres auteurs [123], en plus de l'ajout des tensioactifs ils utilisent un broyeur humide à dispersion.

Par ailleurs, de nombreux chercheurs [3], [185], [186] avaient recours au soufre sous forme de poudre ou micronisé pour une meilleure dispersion du soufre dans les engrais.

Dans l'étude de criblage des paramètres procédé de la production de l'engrais TSP enrichi en soufre élémentaire (Chapitre II), nous avons montré que la forme micronisée ou fondue du soufre est sans effet sur sa dispersion.

Dans le cadre des travaux de cette thèse, nous nous intéressons à l'incorporation du soufre dans l'engrais TSP à l'état fondu pour plusieurs raisons :

- Risque d'explosion lié à toute forme de manipulation (dans le cas du soufre solide micronisé) ;

- Le caractère énergivore de l'étape de micronisation ;
- La génération de poussière (dans le cas du soufre solide micronisé).
- La micronisation du soufre est une opération qui génère des frais en plus.

Le tableau 3-15 ci-dessous, présente le réglage de tous les paramètres utilisés pour la dispersion du soufre dans l'engrais TSP dans cette partie de ce travail de thèse.

Tableau 3-15 : Réglage des paramètres de procédé de dispersion du soufre dans l'engrais TSP

Paramètre	**Réglage**
Température de chauffage de l'ACP	65° C
Temps d'agitation de mélange	20 min
Vitesse d'agitation de mélange	300 tr/min
Dose du tensioactif	0,50%
Titre de P_2O_5 dans l'ACP	42%
Température de mélange réactionnel	65 °C
Teneur en soufre (S)	10%
Mode d'incorporation de (S)	Fondu
Teneur en (S) sous forme de H_2SO_4	0%

II.2 Les tensioactifs de dispersion du soufre dans l'engrais triple superphosphate

Plusieurs additifs sont utilisés pour la dispersion du soufre dans les engrais. Pederson [186] a montré l'intérêt d'utiliser les tensioactifs d'alkyl benzène sulfonâtes, les ethoxylates de nonyl phénol et les tensioactifs dérivés d'alkyl benzène sulfonâtes pour maintenir le soufre micronisé dans les engrais. Antens et col. [182] ont utilisé des tensioactifs du groupe de nitrile aliphatique, amide aliphatique, polyamine aliphatique…etc., pour assurer une homogénéité de la finesse de taille des particules de soufre. Pour le même objectif, l'invention de Kohnke et col. [187], suggère l'utilisation de l'acide myristique pour la

production d'un engrais à base d'urée avec du soufre élémentaire. Selon ces inventions, l'ajout des tensioactifs dans la bouillie d'engrais est effectué avant ou après le mélange de soufre élémentaire (micronisé ou fondu) avec les autres constituants d'engrais.

Dans ce chapitre, nous avons examiné l'effet de nombreux produits en tant que dispersants. Certains ont déjà été utilisés pour disperser le soufre élémentaire dans les engrais. Toutefois, dans des conditions totalement différentes de celle du procédé décrit dans le chapitre II de cette thèse. Alors que d'autres n'ont jamais été utilisés pour une telle application.

Notre choix s'est porté sur neuf tensioactifs. Ils se différencient les uns des autres par la nature chimique de leur tête polaire. Le tableau 3-16 ci-dessous présente la liste des tensioactifs utilisés dans ce chapitre.

Tableau 3-16 : Caractéristiques des dispersants du soufre dans l'engrais TSP

N°	Dispersant	Type de réactif	Fonction de base	Fournisseur
1	Marasperse CBoS-4	Anionique	Lignosulfonate de sodium	LignoTech USA
2	Borrosperse	Anionique	Lignosulfonate de sodium	Borregardlignotech
3	Morwet D-425	Anionique	Alkyl naphtalène sulfonâte	AkzoNobel Surface Chemistry
4	Ethomeen T/25	Non-ionique	Ethoxylate des amines grasses	AkzoNobel Surface Chemistry
5	Biosoft N1-5	Non-ionique	Ethoxylate d'alcool	StepanCompany
6	Triton ™ X-165	Non-ionique	Octyphenoléthoxylate	Dow
7	Toximul TA5	Cationique	Ethoxylate d'amine	StepanCompany
8	Zetag 8180	Cationique	Polyacrylamide de haute P.M	BASF
9	Zetag 8868 FS	Cationique	Polyacrylamide de faible P.M	

II.3 La méthodologie des plans d'expériences pour les mélanges

II.3.1 Le plan de criblage de mélange

Nous avons choisi donc neuf tensioactifs comme dispersants potentiels du soufre dans l'engrais TSP. Dans un premier temps, nous avons évalué l'effet de leurs proportions dans un mélange sur la distribution de la taille des particules de soufre dans l'engrais TSP.

Afin de mieux organiser les essais expérimentaux nous avons utilisé la méthodologie des plans d'expériences spécifique à la formulation à savoir plan de criblage de mélange.

En effet, une expérience de mélange est une expérience dans laquelle les réponses sont supposées dépendre uniquement de la proportion relative des constituants dans le mélange et non de la quantité de mélange [188]. Par ailleurs, les constituants de mélanges (noté q), constituent une contrainte spécifique pour les mélanges suivants :

$$0 \leq X_i \leq 1$$

$$\sum_{i=1}^{q} Xi = 1 \qquad (1)$$

Avec X_i proportion du constituants q dans le mélange.

Scheffé [189] a développé le réseau simplex et le modèle polynomial canonique, dit de Scheffé, correspondant. Il a défini un réseau [q, m], où :

- q : le nombre de constituants du mélange.
- m : le degré du modèle postulé à priori.

Chaque constituant peut prendre m+1 valeurs des proportions dans un mélange équidistantes de 0 à 1 de [190]:

$$X_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \frac{3}{m}, \ldots \ldots \frac{m}{m} \qquad (2)$$

Le réseau simplex [q, m] est constitué de toutes les combinaisons possibles du constituant où les proportions de chaque constituant sont utilisées dans le plan d'expérience.

Les mélanges aux sommets du simplexe sont constitués des produits purs. Les mélanges de chaque côté du simplex sont des mélanges binaires [190]. Alors qu'au milieu du simplex c'est un mélange de tous les constituants.

L'utilisation d'un plan de criblage de mélange est vivement recommandée pour le traitement des problèmes de mélange, en particulier lorsque le nombre des constituants est supérieur à six [191]. En effet, cette approche expérimentale est largement utilisée dans de nombreux domaine [164], [192]–[194].

Le plan de criblage de mélange est utilisé dans ce travail pour déterminer l'effet des proportions de neuf constituants sur la réponse. Fondamentalement, l'efficacité d'un plan de criblage de mélange dépend de la forme de la région expérimentale [191]. Il y a deux façons de planifier les expériences dans le simplexe :

- La première contient 2q+1 points est suggérée pour le simplex en utilisant les pseudo-composants.
- La seconde contient 3q+1 points et celle-ci est la plus conseillée.

Les points d'expérience sont situés le long des axes des constituants. La figure 3-30, montre un simplex pour trois constituants.

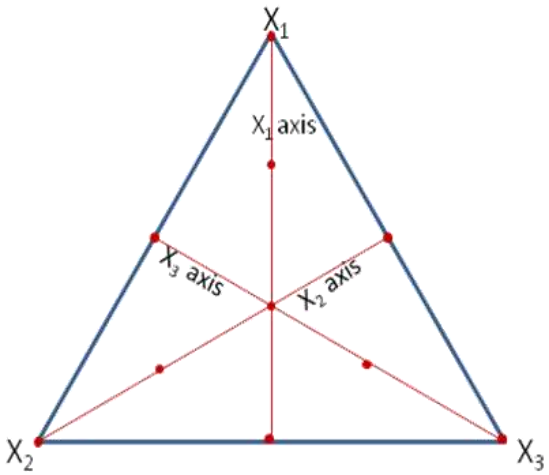


Figure 3-30: Plan simplex pour trois constituants

Tous les points d'expérience sont situés le long des axes X_1, X_2 et X_3. Ces points d'expérience peuvent être organisés en quatre classes A, B, C et D. Le tableau 3-17, ci-dessous résume la manière de construction d'un plan de criblage de mélange [191].

Tableau 3-17: Les points de composition d'un plan de criblage de mélange

Code	Nom	Numéro	Composition
A	Sommets (constituants pure)	q	$X_i = 1, X_j = 0$, pour tout j ≠ i
B	Les points intérieurs	q	$X_i = \frac{(q+1)}{2q}$ $X_j = (2q)^{-1}$, pour tout j ≠ i
C	Le centroïde	1	$X_i = q^{-1}$pour tout i
D	Les points d'effet final	q	$X_i = 0$ $X_j = (q-1)^{-1}$, pour tout j ≠ i

II.3.2 Le plan de mélange

Selon la définition de la base bibliographique de l'édition techniques de l'ingénieur [165] : un plan de mélange est un plan d'expérience utilisé pour étudier les produits composés de plusieurs constituants afin de trouver une loi qui régit une ou plusieurs réponses en fonction de la composition du mélange.

L'objectif d'utiliser les plans de mélange, est de développer des formulations innovantes avec des caractéristiques optimales capables de satisfaire des exigences bien déterminées [195]–[199].

Dans l'étude de relation entre la réponse expérimentale et les proportions des constituants du mélange, des situations spécifiques dues à des considérations sécuritaires, législatives, normatives ou économiques peuvent imposer des restrictions supplémentaires. Cette situation se traduit par l'imposition de certaines limitations ou contraintes aux proportions à certains ou à tous les

constituants d'un mélange. On parle alors des basses (L_i) et/ou des hautes (U_i) teneurs interdites [165], [195].

Les contraintes individuelles imposées sur un ou plusieurs constituants du mélange est de la forme :

$$0 < L_i \leq x_i \leq 1$$

$$0 \leq x_i \leq U_i < 1$$

$$0 < L_i \leq x_i \leq U_i < 1$$

Avec :

- L_i : Basses teneurs interdites ou limite inférieure de la proportion du constituant X_i.
- U_i : Hautes teneurs interdites ou limite supérieure de la proportion du constituant X_i.

III. Résultats et discussion

III.1 Test granulométrique des particules du soufre contenues dans l'engrais TSP

Nous avons utilisé dans ce travail l'analyse granulométrique par tamisage pour déterminer la taille des particules de soufre élémentaire après son incorporation dans l'engrais triple superphosphate.

Nous avons préparé, dans un premier temps, l'engrais TSP enrichi en soufre élémentaire dans les conditions laboratoire citées auparavant et sans ajout de dispersants. Ensuite nous avons déterminé la taille des particules de soufre dans cet engrais préparé sans dispersant. Cette valeur constitue une référence pour notre étude.

Le tableau 3-18 ci-dessous, présente les résultats de l'analyse granulométrique effectué avec une tamiseuse à vibration à tamis de taille entre 4000 et 200 µm.

Tableau 3-18: L'analyse granulométrique des particules du soufre

Taille (µm)	Masse (g)	Passant (%)	Passant cumulé (%)
> 4000	1,7	7,26	7,26
≤ 4000	4,6	19,63	26,89
≤ 3150	6,7	28,6	55,49
≤ 2500	3,45	14,73	70,22
≤ 2000	5,64	24,07	94,29
≤ 1000	1,2	5,12	99,41
≤ 500	0,08	0,34	99,75
≤ 400	0,05	0,21	99,96
≤ 200	0,01	0,04	100

Par la suite, la figure 3-31 ci-dessous, représente le profil du passant cumulé des particules du soufre élémentaire en fonction de leurs tailles.

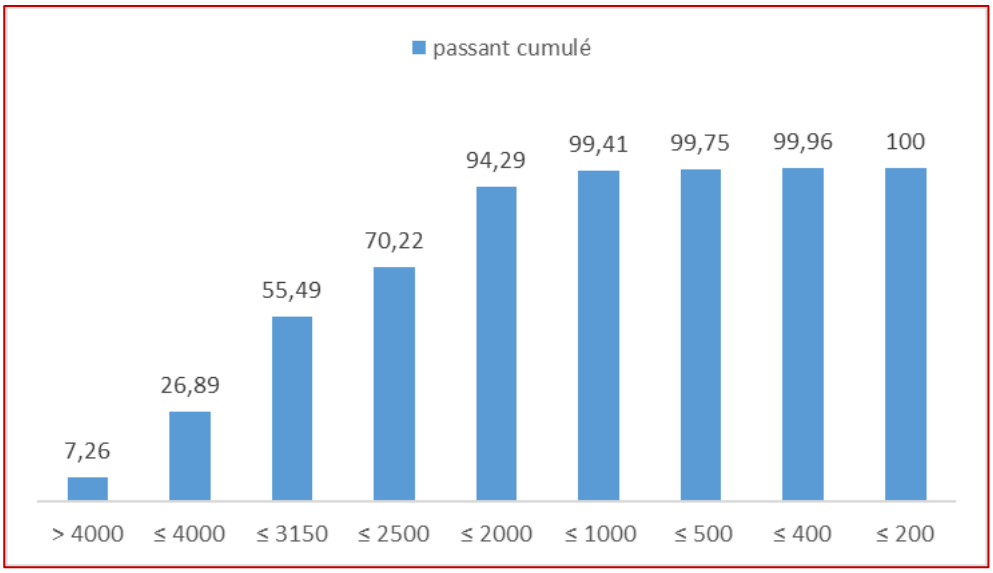


Figure 3-31: Le passant cumulatif des particules de soufre en fonction de leurs tailles

Il ressort de cette analyse granulométrique, que 95% environ des particules de soufre élémentaire incorporées dans l'engrais TSP ont une taille dans la gamme de] 4000-2000] µm.

Ce résultat montre que de gros agrégats se forment dans l'ordre de la taille des grains d'engrais (2-4) mm, en cas d'incorporation de soufre élémentaire fondu dans l'engrais phosphaté sans dispersant. D'où l'intérêt de l'ajout d'un dispersant.

III.2 Évaluation de l'effet de certains additifs sur la dispersion des particules de soufre élémentaire

III.2.1 Plan d'analyse expérimentale

Dans cette partie nous avons évalué l'effet de neuf tensioactifs sur la dispersion des particules de soufre élémentaire dans l'engrais TSP, par un plan de criblage pour les mélanges.

Pour ce genre d'étude, le nombre des expériences est de 3*q + 1 avec q le nombre de constituants. Pour neuf constituants le plan expérimental contient 28 essais. Nous présentons dans le tableau 3-19 ci-dessous, le plan d'expérience avec la réponse déterminée après exécution des essais. La réponse correspond à la taille des particules du soufre est déterminée par un Stéréomicroscope.

Tableau 3-19 : Le plan expérimental de criblage de mélange pour neuf constituants

N° Exp	Marasperse CBOS-4	Borresperse	Morwet D-425	Ethomeen T/25	Biosoft N1-5	Triton (TM) X-165	Toximul TA5	Zetag 8180	Zetag 8868 FS	Y (µm)
1	0	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	**617.96**
2	0.5556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	**639.52**
3	1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	**1101.80**
4	0.1250	0	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	**511.98**
5	0.0556	0.5556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	**418.60**
6	0	1.0000	0	0	0	0	0	0	0	**707.98**

7	0.1250	0.1250	0	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	**600.32**
8	0.0556	0.0556	0.5556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	**572.18**
9	0	0	1.0000	0	0	0	0	0	0	**617.54**
10	0.1250	0.1250	0.1250	0	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	**479.64**
11	0.0556	0.0556	0.0556	0.5556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	**615.16**
12	0	0	0	1.0000	0	0	0	0	0	**1089.34**
13	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	**575.12**
14	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.5556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	**517.30**
15	0	0	0	0	1.0000	0	0	0	0	**678.44**
16	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0	0.1250	0.1250	0.1250	**543.06**
17	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.5556	0.0556	0.0556	0.0556	**568.96**
18	0	0	0	0	0	1.0000	0	0	0	**898.80**
19	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0	0.1250	0.1250	**702.66**
20	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.5556	0.0556	0.0556	**546.98**
21	0	0	0	0	0	0	1.0000	0	0	**828.52**
22	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0	0.1250	**540.96**
23	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.5556	0.0556	**544.32**
24	0	0	0	0	0	0	0	1.0000	0	**1053.78**
25	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0	**445.06**
26	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.5556	**504.98**
27	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0000	**1512.70**
28	0.1111	0.1111	0.1111	0.1111	0.1111	0.1111	0.1111	0.1111	0.1111	**491.54**

III.2.2 Traitement statistique des résultats du plan de criblage de mélange

Le traitement des données de ce plan de criblage de mélange nous a permis d'obtenir les résultats suivants.

- *L'analyse statistique*

L'analyse statistique de la réponse par la boite à moustache (figure 3-32) montre clairement que certaines valeurs montrent une diminution notable de la taille des particules de soufre dans l'engrais TSP. En effet, la majorité des particules de soufre ont une taille moins de 700 µm. Aussi, au moins 25% des particules de soufre ont une taille inférieure à 535 µm et au moins 75% des particules ont une taille inférieure à 704 µm.

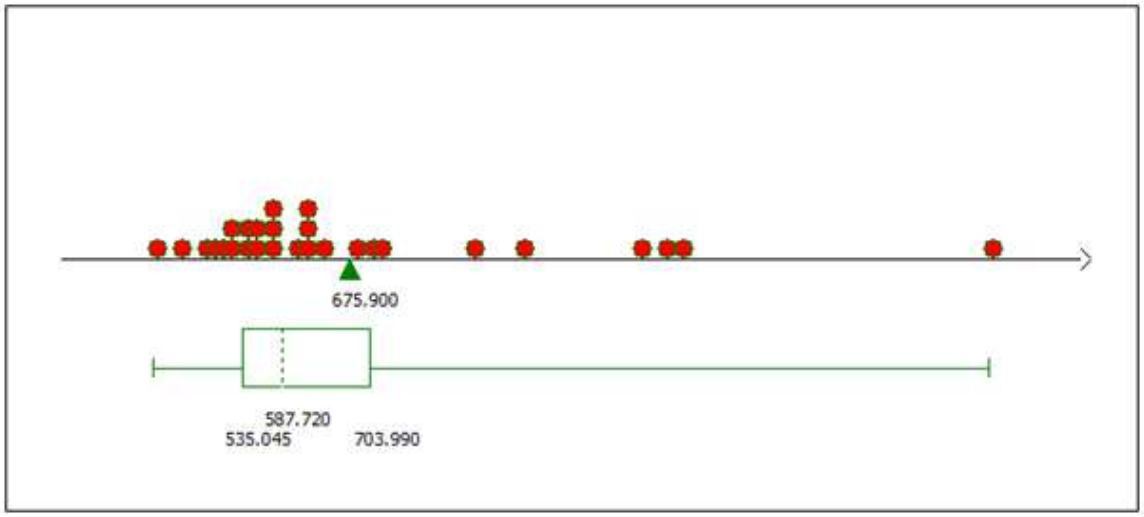


Figure 3-32 : Boite à moustache de la distribution des particules de soufre dans l'engrais TSP

Le tableau 3-20 ci-dessous détaille encore plus la distribution statistique de la réponse.

Tableau 3-20 : Statistique de la réponse de plan de criblage de mélange

Réponse	Moyenne	Écart-Type	Minimum	Maximum	Centre
Taille moyenne des particules (µm)	675.9	248.17	418.6	1512.7	965.65

Les résultats mentionnés dans le tableau 3-20 confirment les résultats de la boite à moustache de la figure 3-32. La moyenne des tailles des particules du

soufre incorporées dans le TSP est d'environ 675 µm. Nous remarquons également que nous pouvons atteindre des tailles allant jusqu'à 400 µm.

❖ *L'analyse des constituants de mélange*

Le traitement des données du plan de criblage a permis de déterminer un modèle mathématique de criblage, qui nous a permis d'avoir le graphe de la figure 3-33 ci-dessous. Le graphe de cette figure représente la variation de la réponse (la taille des particules de soufre) en fonction de l'évolution de la proportion de chaque constituant.

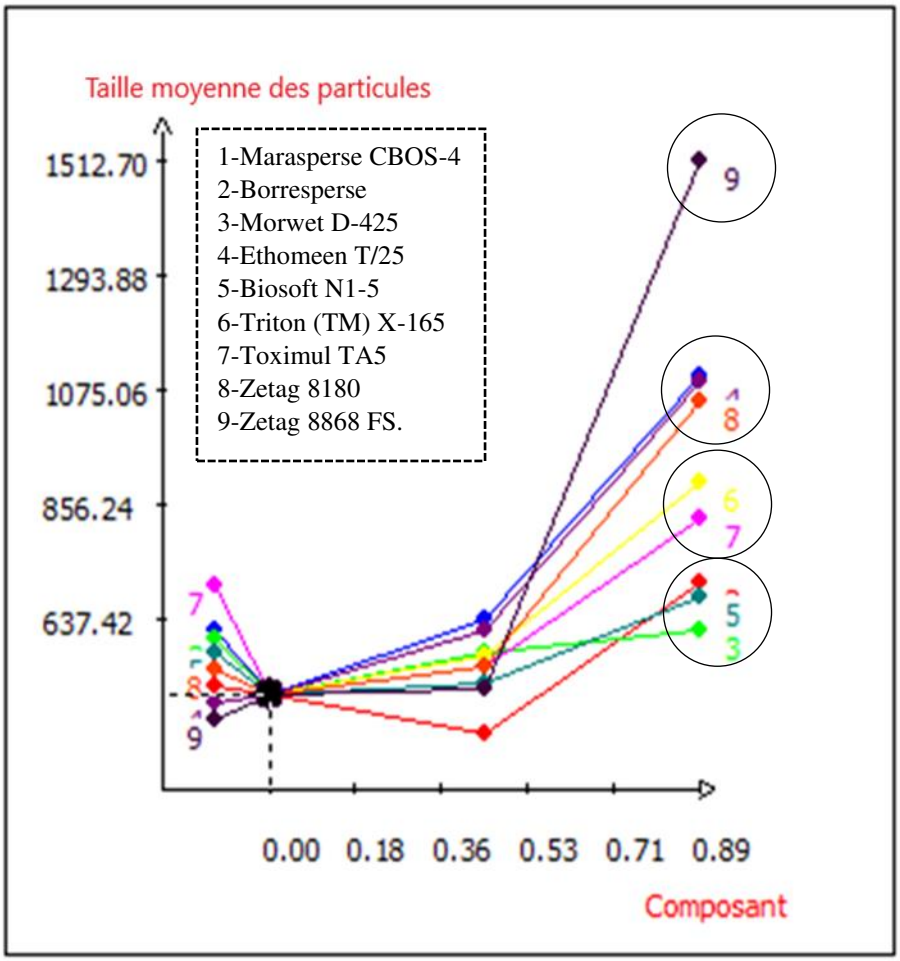


Figure 3-33: Profile de la réponse le long des axes principaux des neuf constituants

L'analyse des résultats de ce graphe, montre clairement que :

- Le dispersant Zetag 8868 FS (constituant 9) à forte quantité augmente la taille des particules de soufre élémentaire dans l'engrais préparé, surtout à des proportions supérieures à 45%.
- Les produits Zetag 8180 (constituant 8), Ethomeen T/25 (constituant 4) et Marasperse CBOS-4 (constituant 1) présentent le même effet positif. Plus leurs proportions augmentent dans le mélange plus la taille des particules augmente.
- Les produits Triton (TM) X-165 (constituant 6) et Toximul TA5 (constituant 7) ont un léger effet positif sur la taille des particules de soufre.
- Par contre les produits Borresperse (constituant 2), Morwet D-425 (constituant 3) et Biosoft N1-5 (constituant 5) permettent de maintenir une bonne dispersion une fois faite puisque, plus leurs proportions augmentent dans le mélange plus la taille des particules de soufre élémentaire diminue.

En conclusion, les polyacrylamides (constituants 8 et 9), ont un effet défavorable sur la dispersion des particules de soufre élémentaire dans l'engrais TSP. Par contre, les sulfonâtes diminuent la taille des particules de soufre. De même, les éthoxylates ont prouvé un effet similaire car ils permettent la réduction de la taille des particules de soufre.

Dans ce travail, nous visons à développer un dispersant pour préparer un engrais phosphaté enrichi en soufre élémentaire d'une taille environ 1000 µm. Pour ce faire, nous avons choisi trois des neufs constituants. Chacun étant pris dans l'un des groupes classés selon leurs effets (très grand, grand et moyen effet) précédemment mentionnés : Constituants 6, 8 et 9 (Triton X-165, Zetag 8180 et Zetag 8868FS).

Il est a signalé que les deux dispersants : Zetag 8180 et Zetag 8868FS, sont des polyacrylamides, ils n'ont jamais été utilisés comme dispersants. C'est vrai que ces 2 dispersants ont montré un effet défavorable sur la réponse ; cependant, à faible proportion leur effet n'est pas différent des autres.

Nous avons formulé un nouveau dispersant en mélangeant ces 2 produits avec un 3^{éme}de type éthoxylates d'octylphénol : Triton X-165.

III.3 Formulation d'un nouveau dispersant du soufre dans l'engrais TSP

III.3.1 Le domaine expérimental

La formulation d'un nouveau dispersant du soufre élémentaire dans l'engrais TSP a été effectuée à partir d'un mélange de 3 constituants. Suite aux résultats du plan de criblage précédant, notre choix s'est porté sur les trois produits suivants :

- Triton X-165
- Zetag 8180
- Zetag 8868 FS

Avec trois constituants, le domaine expérimental correspond à un triangle équilatéral. Conformément aux conclusions du plan de criblage précédent, la taille des particules de soufre change en fonction des proportions de ces trois constituants. Il est donc judicieux de bien choisir les proportions de chaque constituant qui favorisent l'obtention d'une granulométrie souhaitée du soufre élémentaire dans l'engrais TSP. Nous avons, ainsi fixé des contraintes (hautes teneurs interdites) sur les trois constituants

Ces contraintes sont les suivantes :

$$\sum_{i=1}^{3} Xi = 1 \rightarrow \begin{array}{l} 0 \leq \mathrm{X1} \leq 0.5 \\ 0 \leq \mathrm{X2} \leq 0.5 \\ 0 \leq \mathrm{X3} \leq 0.5 \end{array} \qquad (3)$$

III.3.2 L'analyse des résultats de plan de mélange pour la dispersion du soufre dans l'engrais TSP

III.3.2.1 Plan expérimental

Selon la littérature, le choix d'un plan de mélange approprié doit prendre en considération certains propriétés ; notamment le nombre de variables et

d'interactions à étudier, la complexité de chaque plan, l'efficacité de la modélisation des données, la faisabilité et les couts impliqués dans son exécution [197]. Les plans de mélange les plus étudiés sont : le réseau simplex et le réseau simplex centré. Ces deux plans ont été introduits pour la première fois par Sheffé respectivement on 1958 et 1963 [200].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'utilisation d'un plan de réseau simplex centré. Nous avons postulé à priori un modèle mathématique de type cubique réduit de Sheffé [200]. Ce modèle cubique réduit s'écrie comme suit :

$$Y = \sum_{1\leq i\leq n} a_i X_i + \sum_{1\leq i<j\leq n} a_{ij} X_i X_j + \sum_{1\leq i<j<k\leq n} a_{ijk} X_i X_j X_k \qquad (4)$$

Pour trois constituants, la formule devient :

$$Y = a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_2 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3 \qquad (5)$$

Pour le modèle cubique réduit à trois constituants, au moins dix expériences doivent être réalisées. Pour réduire l'erreur expérimentale, nous avons effectué quatorze expériences. Le tableau 3-21, ci-dessous regroupe l'ensemble des expériences réalisées avec la taille des particules de soufre élémentaire dans la bouillie de l'engrais TSP.

Tableau 3-21 : Plan d'expérimentation de mélange

N° Exp	Triton X-165	Zetag 8180	Zetag 8868 FS	Y (µm)
1	0	0.50	0.50	**1139.04**
2	0.50	0	0.50	**1161.02**
3	0.50	0	0.50	**1282.68**
4	0.50	0	0.50	**1153.18**
5	0.50	0.50	0	**746.06**
6	0.50	0.50	0	**797.72**

7	0.25	0.25	0.50	**944.58**
8	0.25	0.50	0.25	**991.90**
9	0.50	0.25	0.25	**965.72**
10	0.33	0.33	0.33	**1005.76**
11	0.33	0.33	0.33	**1102.78**
12	0.17	0.42	0.42	**1083.04**
13	0.42	0.17	0.42	**997.64**
14	0.42	0.42	0.17	**969.22**

III.3.2.2 Traitement des données de plan de mélange

Le traitement des données du plan de mélange à trois constituants, nous a permis d'obtenir la distribution statistique de la taille des particules de soufre représenté sur le graphe de la boite à moustache de la figure 3-34 et le tableau 3-22 ci-après.

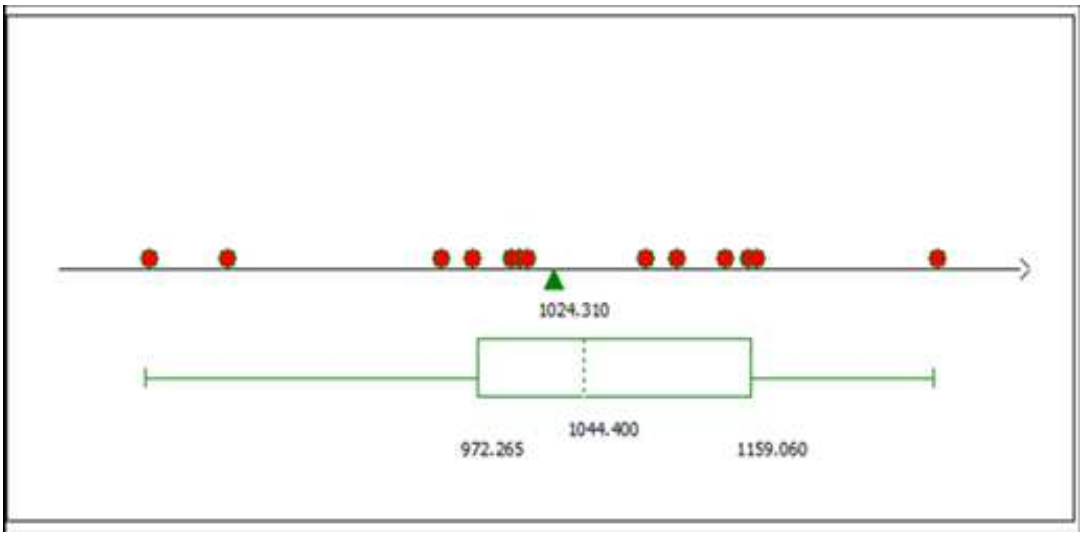


Figure 3-34 : Présentation graphique de plan de mélange

Tableau 3-22 : Statistique de plan de mélange

Réponse	Moyenne	Écart-Type	Minimum	Maximum	Centre
Taille moyenne des particules (µm)	1024.31	143.72	746.06	1282.68	1014.37

D’après les résultats de la figure 3-34 et du tableau 3-22, il apparait que grâce à cette formulation nous avons pu obtenir une taille des particules du soufre dans l’engrais TSP en moyen de 1024 µm. Cette valeur est proche de l’objectif de cette formulation.

Si nous comparons ce résultat avec celui de l’engrais TSP préparé sans additif, nous pouvons conclure que cette formulation a permis de réduire la taille des particules de soufre de plus de la moitié. De ceci, nous pouvons conclure et sans ambiguïté que notre objectif est d’ores et déjà atteint puisque la taille cible est de 1000 µm.

Le traitement statistique des résultats de ce plan représenté dans le tableau 3-21 ci-dessus, a permis de déterminer les coefficients du module cubique réduit postulé à priori (équation 6).

$$\mathbf{Y = 510.93\ X_1 + 1033.77\ X_2 - 496.39\ X_3 + 4738.87\ X_1X_3 + 3508.27\ X_2X_3 - 6711.34\ X_1X_2X_3}\ (6)$$

Avec X_1, X_2 et X_3 sont les trois constituants de mélange : Triton X-165, Zetag 8180 et Zetag 8868 FS respectivement. X_1X_3, X_2X_3 et $X_1X_2X_3$ représente les interactions entre ces constituants.

III.3.2.3 Validation statistique des résultats

Avant toute utilisation du modèle mathématique postulé (équation (6)), nous avons procédé à sa validation statistique comme exigé dans ce genre d’étude. La validation statistique est effectuée selon l’approche suivante :

(1) L’analyse de la variance (ANOVA) ;

(2) Le coefficient de détermination R^2 et R^2_{Ajs} ;

(3) Le tracé de la normalité des résidus.

❖ *L’analyse de la variance* [201], [202]*:*

Dans l’étude de l’ANOVA, la variance totale des données est décomposée en deux parties : la somme des carrés expliqués par la régression (SCR) et la

somme des carrés des résidus (SCr). La première SCR est la somme des carrés des différences entre les valeurs prédites par la régression et la moyenne de toutes les réponses. Tandis que la seconde SCr, c'est la somme des carrés des différences (résidus) entre toutes les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le modèle. La somme de ces deux termes est égale à la somme des carrés totale (SCT), qui est la somme des carrés des différences entre les valeurs expérimentales et la moyenne de l'ensemble des données.

Lorsqu'il y a répétition de toutes ou de certaines expériences, la somme des carrés du résidu (SCr) peut aussi à son tour être décomposée en deux contributions : la somme des carrés du manque d'ajustement (SC_{lof}) et de l'erreur pure (SC_{pe}). La SC_{lof} est la somme des carrés des différences entre les valeurs prédites à chaque niveau et la valeur expérimentale moyenne. La SC_{pe} est la somme des carrés des différences entre toutes les valeurs expérimentales et la moyenne des valeurs expérimentales.

Le tableau 3-23 ci-dessus, présente les équations qui relient les sources de variation pour le calcul de la somme des carrées (SC) et de la carré moyen (CM).

Tableau 3-23 : L'analyse de la variance pour l'évaluation du modèle mathématique ajusté aux données expérimentales.

Source de variation	Somme des carrés (SC)	Degré de liberté (D.L)	Carré moyen (CM)
Régression	$SCR = \sum_i^m \sum_j^{ni} (\hat{Y}i - \bar{Y})^2$	p-1	CMR = SCR / p-1
Résidu	$SCr = \sum_i^m \sum_j^{ni} (Yij - \hat{Y}i)^2$	n-p	CMr = SCr / n-p
Manque d'ajustement	$SClof = \sum_i^m \sum_j^{ni} (\hat{Y}i - \bar{Y}i)^2$	m-p	CM_{lof}= SC_{lof} / m-p
L'erreur pure	$SCpe = \sum_i^m \sum_j^{ni} (Yij - \bar{Y}i)^2$	n-m	CM_{pe} = SC_{pe} / n-m
Totale	$SCtot = \sum_i^m \sum_j^{ni} (Yij - \bar{Y})^2$	n-1	

Avec :

n_i : le nombre des observations ;

m : le nombre total de niveaux dans le plan ;

p : le nombre de paramètres du modèle ;

$\hat{Y}i$: la valeur estimée par le modèle pour le niveau i ;

$\bar{Y}$: la moyenne globale ;

Y_{ij} : la répétition effectuée à chaque niveau individuel ;

$\bar{Y}i$: la moyenne des répétitions effectuées dans le même ensemble de conditions expérimentales.

L'ANOVA du modèle postulé dans le cadre de cette étude est présentée dans le tableau 3-24.

Tableau 3-24 : Tableau d'ANOVA pour le plan de mélange

Source de variation	S.C	D.L	C.M	$F_{statistique}$	P-value
Régression	240 629.00	5	48 125.90	13.80	0.09%
Résidus	27 889.00	8	3 486.12		
Validité	11 303.00	4	2 825.97	0.68	64.0%
Erreur	16 585.10	4	4 146.28		
Total	268 518.00	13			

Les tests de la signification statistique de la régression et du manque d'ajustement sont effectués pour évaluer la qualité du modèle postulé avec un niveau de signification de 5%. Selon les tests effectués avec les paramètres de l'ANOVA, le modèle cubique réduit a montré une régression significative (F_{cal} = 13.8 > F_{tab} = 3,69) et un manque d'ajustement non significatif (F_{cal} = 0.68 < F_{tab} = 6,39). Ce résultat est parfaitement en accord avec les valeurs de P, car P-value = 0,09 % < 5 % et pour le manque d'ajustement P-value = 64 % > 5 %.

❖ *Le coefficient de détermination R^2* [203]–[205]

La valeur de coefficient de détermination R^2, représente la fraction de la variation expliquée par la régression ou par les coefficients du modèle. Cette valeur est calculée par l'équation suivante :

$$R^2 = \frac{SC_R}{SC_T} \qquad (7)$$

En effet, ce coefficient est une mesure de l'adéquation du modèle postulé et les données expérimentales. Pour la présente étude, la valeur de coefficient de détermination du modèle a une bonne corrélation entre les variables indépendantes : $R^2 = 0{,}92$; ce qui montre que le modèle explique bien la variation totale.

❖ *Le coefficient de détermination R^2_{Ajs}*-[206]

Le coefficient de détermination ajusté d'un modèle de régression linéaire multiple, est établi à partir du coefficient de détermination comme suit (équation 8) :

$$R^2_{Ajs} = 1 - (1 - R^2)\frac{n-1}{n-p-1} \qquad (8)$$

Ce coefficient prend en compte le nombre de coefficients du modèle de régression et le nombre de données ce qui le rend plus peu fiable en termes d'écart type. Pour cette étude : $R^2_{Ajs} = 0{,}86$. Ceci montre que la fraction de la variation expliquée par le modèle cubique réduit de cette étude est très grande.

❖ *La normalité des résidus* [201], [207]

L'examen visuel des graphiques résiduels peut également aussi générer des informations précieuses sur l'adéquation du modèle. En effet, l'hypothèse la plus importante d'un modèle de régression linéaire est que les erreurs sont indépendantes et normalement distribuées. Par conséquent, si le modèle mathématique est bien ajusté, son graphique des résidus présente un comportement qui suggère une distribution normale dans le domaine expérimental étudié.

La figure 3-35, montre que les résidus peuvent s'aligner selon la droite d'Henry. La distribution normale des résidus, indique que le modèle mathématique postulé pour cette étude est bien ajusté.

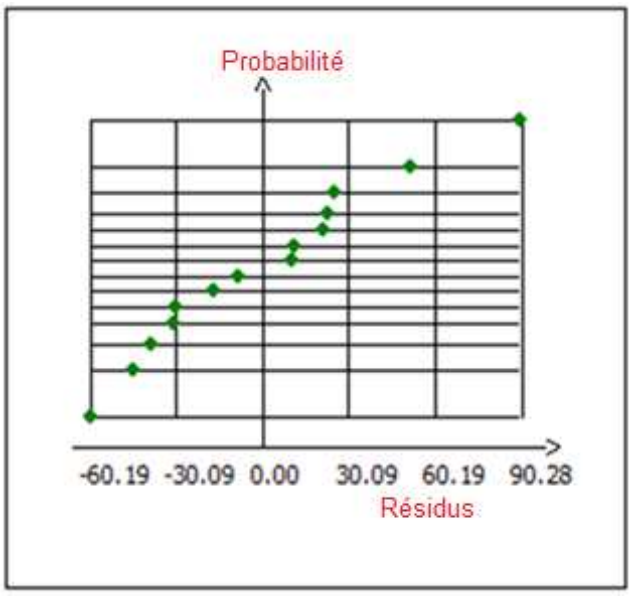


Figure 3-35 : Graphique de la probabilité normal des résidus

En résumé, nous pouvons conclure, d'après ces tests de validation statistique, que le modèle cubique réduit postulé à priori dans cette étude peut être utilisé pour prédire la réponse en tout point du domaine expérimental d'intérêt.

III.3.2.4 Graphique de la réponse

Nous rappelons que l'objectif de cette partie de travail est de produire un engrais TSP enrichi en soufre élémentaire dispersé de manière fine et homogène. La taille des particules de soufre souhaitée est entre 950 et 1100 µm.

Nous avons utilisé le modèle postulé pour obtenir deux graphiques : le tracé de la réponse (figure 3-36) et le graphe des courbes d'isoréponse (figures 3-37A et 3-37B).

Le tracé de la réponse permet de voir comment elle évolue lorsque la proportion en chaque constituant change par rapport à sa proportion de référence

[189]. Dans cette étude, le tracé de la réponse (figure 3-36) permet de constater que :

- Le Triton X-165 et le Zetag 8180 ont tous deux un comportement similaire. Ils ont un effet négatif sur la réponse. Plus leurs proportions dans le mélange augmentent plus la taille des particules de soufre élémentaire dans le TSP diminue.
- L'effet inverse peut être observé avec le Zetag 8868FS. La courbe présentant ce troisième constituant évolue de manière significative. En effet, la taille des particules de soufre évolue lorsque la quantité de ce constituant évolue dans la direction de Cox. Nous constatons aussi sur le graphe de la figure 3-36, que lorsque la quantité de Zetag 8868FS augmente à 33,33% (centroïde du simplex), la taille des particules de soufre augmente également. À cette proportion la réponse atteint son maximum. Au-delà de cette proportion en Zetag 8868FS, on constate une diminution de la taille des particules de soufre.

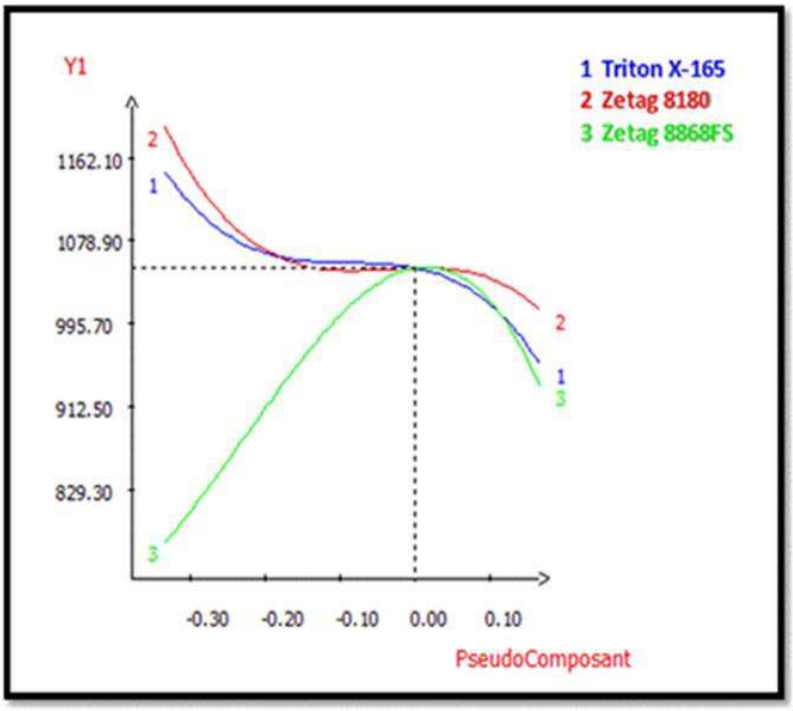


Figure 3-36 : Tracé de la réponse pour la taille des particules de soufre dans l'engrais TSP

Les figures 3-37A et 3-37B sont respectivement le graphe de la réponse en 3D et le graphe d'isoréponse.

Le graphe de la figure 3-37 fournit une vue tridimensionnelle très claire de la surface de réponse. La palette de couleurs permet de segmenter la surface de réponse en fonction de la valeur de la taille des particules de soufre. En outre, le graphe des courbes d'isoréponse figure 3-37B fournis une vue bidimensionnelle où tous les points de même réponse sont reliés par des courbes de niveau de réponses constantes et identiques ou isoréponse. L'analyse de ces courbes d'isoréponse permet d'ores et déjà de repérer la zone ou les zones d'intérêt.

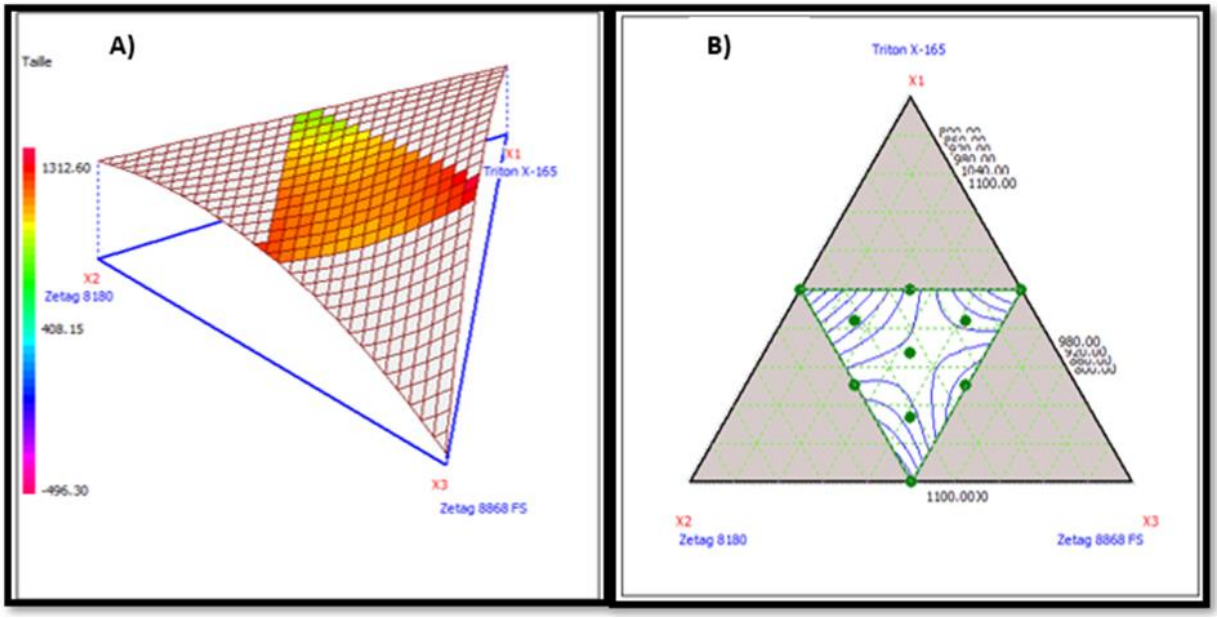


Figure 3-37 : Graphique de contour 3D (a) et 2D (b) de la taille des particules de soufre élémentaire dans l'engrais TSP

Le graphe de la figure 3-38 ci-dessous, présente deux zones :

- Une blanche, dite aussi zone permise, ou tous les points sont des mélanges ternaires des trois constituants. Les dispersants formulés dans cette zone permettent d'avoir un engrais enrichi de particules du soufre élémentaire de taille allant de 950 à 1100 µm.

- Une autre zone rouge, dite zone interdite, de la même figure représente la surface de réponse non désirées, ou la taille des particules du soufre ne répond pas à l'objectif de l'étude.

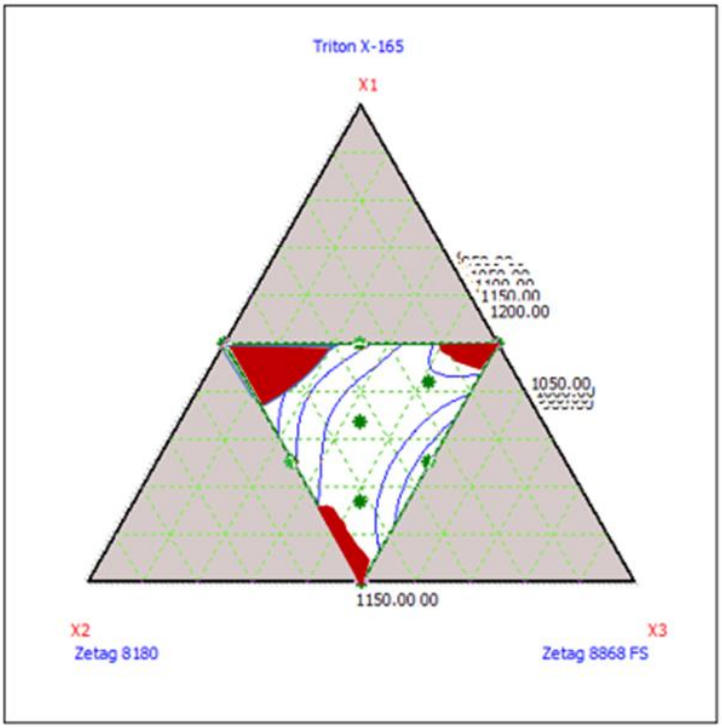


Figure 3-38 : La surface de réponse de la formulation considérée

III.3.2.5 Test de confirmation

Pour confirmer la validité des résultats obtenus dans le cadre de ce travail, des tests supplémentaires de confirmation ont été réalisés. Ces nouveaux tests ont été menés dans les conditions de fonctionnement optimal de la formulation (zone blanche de la figure 3-38 précédente). Le pourcentage en réactifs de ce test est comme le suivant :

- 40% en réactif Triton X-165 ;
- 40% en réactif Zetag 8180 ;
- 20% en réactif Zetag 8868FS

La réponse de ce test de confirmation est une moyenne de trois résultats des trois répétitions. Le tableau 3-25, montre le recueil des résultats trouvés.

Tableau 3-25 : La réponse de test de confirmation

Variable	Valeur	$Y_{expérimentale}$	$Y_{prédite}$
X1	0,4	***964 µm***	***980 µm***
X2	0,4		
X3	0,2		

Les valeurs de la réponse expérimentale et de celle prédite sont en bon accord. En fin, nous pouvons conclure que le modèle présumé est statistiquement validé et peut être utilisé en toute sécurité pour prédire la réponse dans l'ensemble du domaine expérimental d'intérêt.

IV. Conclusion

L'objectif principal de ce chapitre, est la formulation d'un produit capable de disperser le soufre élémentaire dans l'engrais triple superphosphate à partir de plusieurs produits commercialisés. L'essentiel est d'acquérir une taille des particules de soufre de l'ordre de 1000 µm dans la bouillie de l'engrais TSP.

Pour cela, nous avons procédé en premier à l'évaluation de l'effet de neuf tensioactifs de nature et structure chimique différente dans un procédé de dispersion du soufre dans l'engrais TSP. Cette étude, réalisée par un plan de criblage pour les mélanges, nous a permis de sélectionner trois produits, parmi neuf, capables de disperser le soufre dans un engrais TSP.

Nous avons constaté que les polyacrylamides augmentent la taille des particules de soufre. Par contre, les sulfonâtes et les ethoxylates favorisent la diminution de la taille des particules de soufre.

Ensuite, à l'aide d'un plan de mélange, nous avons étudié la formulation de nouveaux dispersants à partir de trois produits (Triton ™ X-165, Zetag 8180 et Zetag 8868 FS). Pour cela nous avons postulé un modèle mathématique cubique

réduit. Après sa validation statistique nous l'avons utilisé, en toute confiance, pour la prédiction de la réponse dans le domaine expérimental d'intérêt.

En fin, nous pouvons conclure que grâce aux travaux de ce chapitre nous sommes capables de livrer plusieurs formulations, à partir de trois tensioactifs (Triton ™ X-165, Zetag 8180 et Zetag 8868 FS), qui permettent de préparer un engrais TSP enrichi de particules du soufre élémentaire ayant une granulométrie proche de 1000 µm.

CHAPITRE IV :
LA CARACTERISATION DES PARTICULES DU SOUFRE DANS L'ENGRAIS TSP PAR GRANULOMETRIE LASER

I. Introduction

Dans les chapitres précédents, nous nous sommes intéressés à la taille des particules du soufre incorporées dans l'engrais triple superphosphate par le Stéréomicroscope. Dans ce chapitre nous allons mettre au point une méthode alternative, qui est la granulométrie laser.

La détermination de la taille des particules du soufre dans les engrais par la méthode de la granulométrie laser n'est pas facilement réalisable. Elle nécessite tout un processus de préparation préalable, pour l'extraction des particules de soufre des autres constituantes de l'engrais. En outre, cette extraction nécessite une solubilisation totale des particules de l'engrais TSP sans endommager les particules de soufre élémentaire, pour obtenir des résultats d'analyse fiables avec le granulolaser.

Selon Chien et col. [208], les engrais en général ne sont pas à 100% solubles dans l'eau. Au moins 85-90% du phosphate (P) total de ces engrais est soluble dans l'eau et le P restant est soluble dans les citrates. Cependant, la solubilité des engrais reste généralement variée car la composition chimique et minéralogique de la fraction P insoluble dans l'eau dépend fortement du gisement et des procédés utilisés pendant l'acidulation. En outre, les travaux de Prochnow et col. [209], [210] montrent que les impuretés P insolubles dans l'eau, les plus courantes, sont les composés P génériques H8 [$(Fe,Al)_3NaH_8(PO_4)_6.6H_2O$] dans le SSP et H14 [$(Fe,Al)_3NaH_{14}(PO_4)_8.4H2O$] dans le TSP.

Par ailleurs, la solubilisation des engrais demeure un domaine complexe qui nécessite des études plus approfondies ; car plusieurs paramètres entrent en jeu, tel que le type de solvant de solubilisation utilisé, le temps d'incubation de l'engrais dans le sol, la composition du minerai phosphatée… etc. [15].

Dans ce chapitre, et dans un premier temps, nous nous focalisons sur les conditions expérimentales permettant une solubilisation maximale de l'engrais TSP-S sans solubiliser le soufre élémentaire. L'objectif est d'extraire ces particules de soufre de l'engrais sans modifier leur morphologie. Ensuite, nous

déterminons leur taille par la méthode de la granulométrie laser et concluons sur une éventuelle utilisation de cette méthode d'analyse.

II. Matériels et méthodes

II.1 La solubilisation de l'engrais TSP

II.1.1 Définition de la solubilisation des engrais

Dans ce chapitre, nous avons voulu solubiliser l'engrais triple superphosphate incorporé des particules de soufre élémentaire. L'objectif est d'extraire les particules de soufre du mélange pour les caractériser séparément avec la méthode de la granulométrie laser. Pour cela, nous avons intéressés d'abord à la méthode de la solubilisation de l'engrais TSP, qui permet de mieux extraire les particules de soufre élémentaire de l'engrais, sans endommager la taille de ces particules.

Par définition, la solubilité d'un engrais est définie comme étant la quantité maximale de l'engrais qui peut être complètement dissoute dans une quantité d'eau distillée à une température donnée. Plusieurs chercheurs [211]–[214] ont mis l'accent sur la solubilisation des engrais phosphatés. Il est à noter que la quantité et la qualité de la production agricole sont étroitement liées à l'apport du phosphore aux cultures et à la solubilité des engrais dans le sol.

Des chercheurs agronomes [215], [216] se sont intéressés à la solubilité des engrais minéraux, pour la gestion du phosphore et à la réduction de sa perte dans le sol pour que les plantes en bénéficient totalement. D'autre études [217], [218] se sont préoccupées des microorganismes solubilisant le phosphore afin d'augmenter l'efficacité des engrais et pour une agriculture durable.

Le taux de dissolution dépend du type et de la composition des engrais solides, comme indiqué dans le tableau 4-26 ci-dessous. Ainsi, la température et l'acidité du sol augmentent la solubilité des engrais.

Tableau 4-26 : La solubilité de quelque type d'engrais

Engrais	Formule chimique	Grade N-P-K	Autre nutriments	Type de sol	Solubilité (g par 100 ml d'eau)			
					0 °C	*10 °C*	*20 °C*	*30 °C*
Urée	$CO(NH_2)_2$	45-0-0	–	Acidique	–	78	–	–
Nitrate d'ammonium	NH_4NO_3	34-0-0	–	Acidique	118	152	192	242
Sulfate d'ammnium	$(NH_4)_2SO_4$	20-0-0	24% S	Acidique	71	73	75	78
Nitrate de calcium	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	15-0-0	17% Ca	Basique	102	112	121	150
Monoammonium phosphate	$NH_4H_2PO_4$	11-48-0	1.4% Ca 2.6% S	Acidique	23	29	37	46
Diammonium phosphate	$(NH_4)_2HPO_4$	21-53-0	–	Acidique	43	–	–	–
Acide phosphorique	H_3PO_4	0-52-0	–	Trés acidique	548	–	–	–
Muriate de potasse	KCl	0-0-62	–	Neutre	28	31	34	37
Nitrate de potassium	KNO_3	13-0-44	–	Basique	13	21	31	45
Sulfate de potassium	K_2SO_4	0-0-53	8% S	Neutre	7	9	11	13

II.1.2 Condition de la solubilisation de l'engrais TSP

II.1.2.1 Paramètres expérimentaux

Nous avons procédé à la mise au point des conditions expérimentales d'une méthode capable d'extraire les particules de soufre élémentaire de l'engrais triple superphosphate enrichie par le soufre.

Selon la bibliographie [215], [219]–[221], les conditions de solubilisation de l'engrais TSP sont très variées. Cependant, les paramètres de solubilisation les plus pertinents sont : la température, la vitesse d'agitation, le temps de solubilisation puis le type de solvants utilisés. Nous avons donc étudié l'effet de six paramètres sur le taux de solubilisation de l'engrais TSP. Ces paramètres sont la température, la vitesse d'agitation et le temps d'agitation. De plus, nous avons évalué le pouvoir solubilisant de trois solvants : l'acide citrique (2%), l'acide sulfurique (2%) et l'acide acétique (2%).

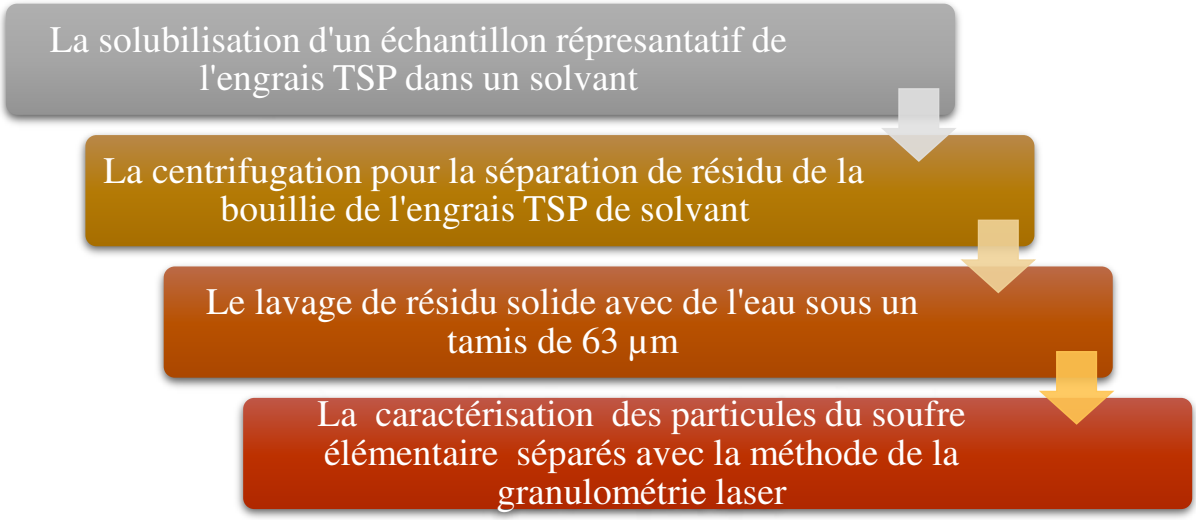
L'examen de l'effet de tous ces paramètres est effectué par un plan de criblage afin de trouver les conditions optimales de solubilisation de l'engrais phosphaté enrichi du soufre élémentaire sans endommager ce dernier. Le tableau 4-27 ci-dessous présente les paramètres expérimentaux étudiés avec leurs niveaux de variation.

Tableau 4-27: Réglage des paramètres de solubilisation de l'engrais TSP

	Paramètre	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
1	Temps d'agitation	60 min	120 min
2	Vitesse d'agitation	300 tr/min	500 tr/min
3	Température	50 °C	80 °C
4	Acide citrique	0	2 %
5	Acide acétique	0	2 %
6	Acide sulfurique	0	2 %

II.1.2.2 La méthode de solubilisation de l'engrais TSP

La méthode de solubilisation de l'engrais TSP consiste en un enchainement de certaines étapes comme indiqué ci-après :



Dans chaque essai expérimental, un échantillon de 45g de l'engrais TSP est solubilisé dans une quantité de 1500ml de solvant d'extraction (figure 4-39). Puis, la solution est centrifugée à l'aide une d'centrifugeuse de type SIGMA 3-18KS à 25°C pendant 15min à une vitesse de 2000tr/min.



Figure 4-39 : La solubilisation de l'engrais TSP

La figure 4-40, montre les tubes de la centrifugeuse après la séparation du résidu solide et de solvant.



Figure 4-40: L'aspect de la séparation après la centrifugation

Le résidu récupéré après la centrifugation est ensuite lavé avec de l'eau sous un tamis de 63 µm, pour enlever les particules de phosphate restantes, jusqu'à la séparation totale des particules de soufre élémentaires. Ces particules sont donc séchées puis analysées par la granulométrie laser.

II.2 L'analyse par granulométrie laser

II.2.1 Définition

Les techniques de mesure de la taille des particules et des poudres, sont multiples et très variées. A titre d'exemple on peut citer : le tamisage à voie

humide et sec, la diffraction laser, la diffusion dynamique de la lumière, le microscope électronique à balayage…etc. Toutefois, ces techniques diffèrent les unes des autres par de nombreuses particularités telle que : les classes granulométriques analysées, la précision des mesures et la reproductibilité [222].

La granulométrie laser est l'une des méthodes les plus utilisées pour la détermination de la taille des particules et des poudres. En fait, la diffraction laser telle que décrite dans la norme ISO 13320 [223] est très répandue en raison de sa rapidité et de sa robustesse. Cette technique fonctionne sur le principe de la diffusion laser. Au cours de la mesure par diffraction laser, les particules passent à travers un faisceau laser et pendant ce passage les particules diffusent la lumière selon un angle inversement proportionnel à leurs tailles. L'angle de diffusion est ensuite mesuré par une série de détecteurs photosensibles. La diffusion générée par les particules est estimée par l'utilisation de la théorie de Mie (valable pour toutes les tailles de particules) ou l'approximation de Fraunhofer (valable pour les plus grosses particules) [223]–[225]. En utilisant l'une de ces deux théories, on calcule les pourcentages de la distribution du diamètre sphérique équivalent pondéré en fonction du volume. La figure 4-41 ci-dessous, présente une configuration typique d'un analyseur de diffraction laser [226].

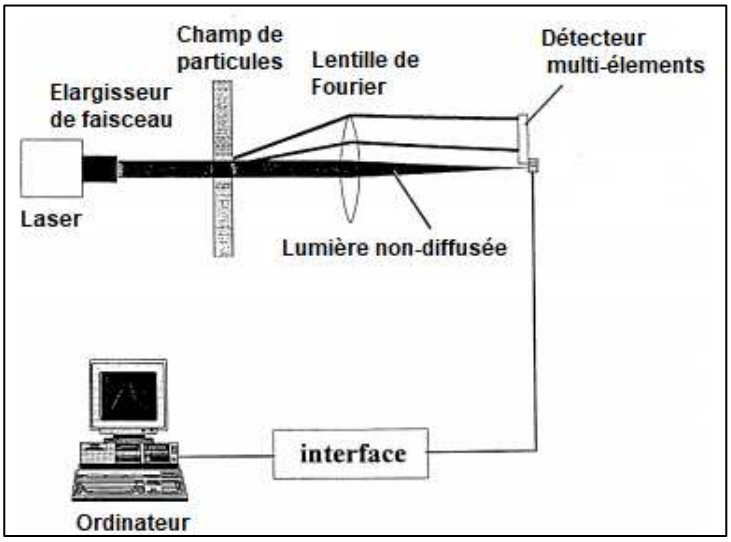


Figure 4-41 : Présentation typique d'un système de diffraction laser

II.2.2 L’analyse par granulométrie laser de Malvern

Il existe une variété d'instruments développés par plusieurs fabricants, dont l’objectif est de déterminer la distribution de la taille des particules à savoir : Beckman-Coulter, Malvern, Microtrac, Fritsch, Resch, Horiba, Cilas et Helos, qui varient en termes de tailles analysées et de la diversité des options de traitement des données.

Nous avons utilisé, dans le cadre de ce travail, le granulomètre laser de Malvern (Mastersizer 2000) pour analyser la distribution granulométrique de la taille des particules de soufre, incorporées dans l’engrais triple superphosphate. Cette méthode permet de déterminer la taille des particules sur une gamme de 0.02 µm à 2 mm La distribution granulométrique résulte de l’interaction entre un ensemble des particules et le faisceau laser incident par l’analyse de la tache de diffraction du faisceau

Différents modèles optiques peuvent être utilisés pour traiter les données de diffraction. Toutes fois, le modèle de Fraunhofer, basé sur la théorie de la diffraction de Fraunhofer, reste de loin le plus fréquemment utilisé. Les variations des résultats dues aux différents modèles optiques sont négligeables et ne deviennent importantes que pour les échantillons contenant une quantité significative de particules fines d'environ 10 µm [227]. Nous nous intéressons dans cette étude à l’analyse de la taille des particules de soufre ayant majoritairement une taille supérieure à 50 µm ; de ce fait le choix du modèle optique adéquate ne pose aucun problème. La figure 4-42, ci-dessous présente une image de granulomètre laser de Malvern utilisé dans ce travail.

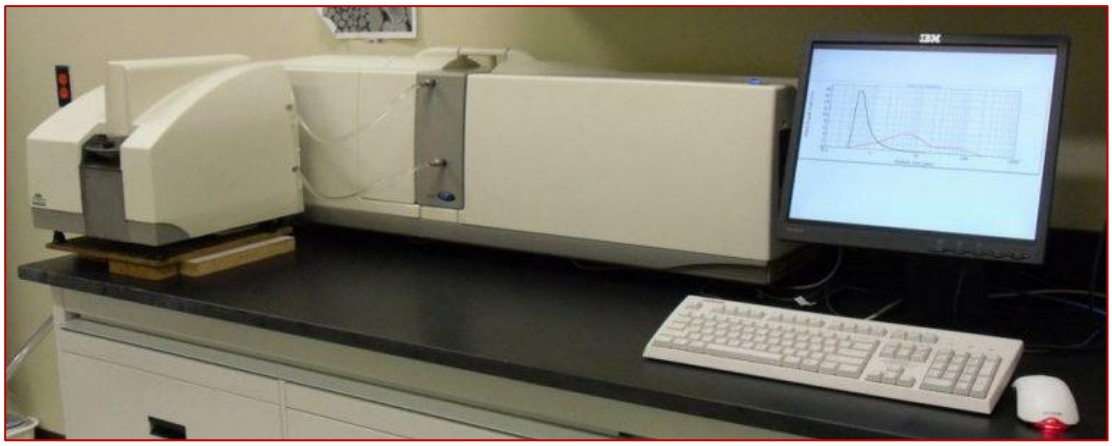


Figure 4-42: L'appareil de granulomètre laser de Malvern (Mastersizer 2000)

La distribution des particules est exprimée en termes de plusieurs notions statistiques tel que : la moyenne, D10 (les valeurs de la taille de 10% des particules), D90 (les valeurs de la taille de 90% des particules), …etc. Un exemple d'un rapport des résultats d'une analyse de la taille des particules de soufre, effectuée par le granulolaser de Malvern, est présenté à l'annexe 4-1.

III. Résultats et discussion

III.1 Plan expérimental

La solubilisation de l'engrais triple superphosphate pour extraire les particules de soufre élémentaire et les analyser par la méthode de la granulométrie laser constitue l'objectif majeur de ce chapitre. Les réponses mesurables sont : le taux de solubilité de l'engrais TSP (Y1) et la taille en moyenne des particules de soufre (Y2). Cette seconde réponse (D (0,90)) exprime la taille des particules de soufre (en µm) dont 90% de l'échantillon est inférieur à cette dimension.

Les expériences effectuées dans cette étude sont organisées selon un plan de criblage : matrice d'Hadamard. Ce plan de criblage exige juste huit expériences pour traiter les six paramètres. Le tableau 4-28 ci-dessous, présente à la fois le plan des expériences et les deux réponses mesurées après exécution des essais. A titre d'exemple, dans le premier essai l'engrais TSP-S est solubilisé

dans l'acide acétique (2%) pendant 2 heures à une vitesse d'agitation de 500 tr/min et à une température de 80°C.

Tableau 4-28: Plan d'expérimentation de solubilisation de l'engrais TSP

N° Exp	Temps d'agitation	Vitesse d'agitation	Température	Acide citrique	Acide acétique	Acide sulfurique	Y1: Taux de solubilité	Y2: D (0,90)
1	2	500	80	0	2	0	**81.64**	**377.21**
2	1	500	80	2	0	2	**77.36**	**386.10**
3	1	300	80	2	2	0	**76.60**	**387.21**
4	2	300	50	2	2	2	**91.31**	**395.92**
5	1	500	50	0	2	2	**38.31**	**405.32**
6	2	300	80	0	0	2	**56.36**	**413.07**
7	2	500	50	2	0	0	**86.44**	**397.75**
8	1	300	50	0	0	0	**77.73**	**400.51**

III.2 Le traitement mathématique de plan expérimental

Le traitement des données de plan d'expérience nous a permis d'avoir les coefficients d'un modèle de premier degré pour les deux réponses étudiées.

Modèle 1 : taux de solubilité de l'engrais TSP

$$\mathbf{Y = 73.22 + 5.72\ X_1 - 2.28\ X_2 - 0.22\ X_3 + 9.71\ X_4 - 1.25\ X_5 - 7.38\ X_6} \quad (1)$$

Modèle 2 : D (0,90)

$$\mathbf{Y = 395.39 + 0.60\ X_1 - 3.79\ X_2 - 4.49\ X_3 - 3.64\ X_4 - 3.97\ X_5 + 4.72\ X_6} \quad (2)$$

A partir de ces modèles mathématiques des équations (1) et (2), nous avons pu obtenir des conclusions sur les deux réponses étudiées via l'approche de Pareto et le graphe des effets.

III.2.1 L'analyse des données de solubilités de l'engrais TSP

Le graphe de Pareto cumulé illustré dans la figure 4-43 ci-dessous, montre que la solubilité de l'engrais TSP, par la méthode adoptée dans ce chapitre, est influencée par trois paramètres. Ces paramètres sont : l'extraction l'acide citrique, l'acide sulfurique et le temps d'agitation. Ainsi, ces trois paramètres influencent le taux de solubilité de l'engrais TSP à une hauteur de 96%. Les autres paramètres, l'acide acétique, la température et la vitesse d'agitation, qui restent n'ont qu'un effet très négligeable sur la réponse.

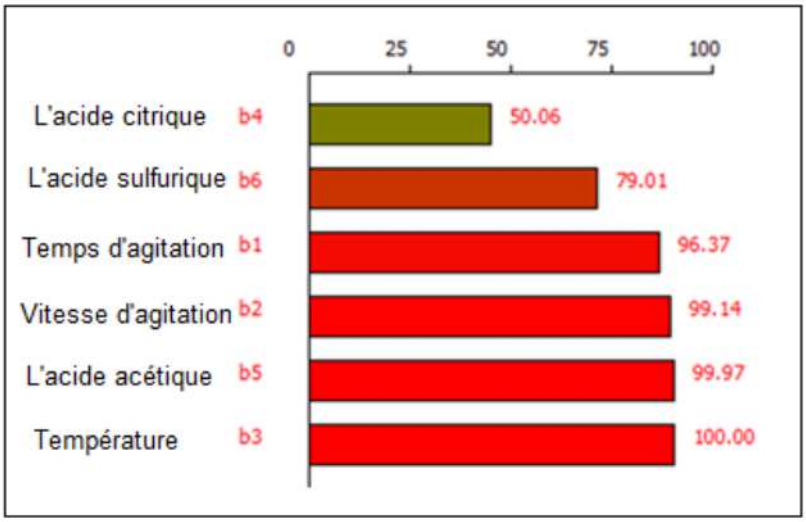


Figure 4-43 : Graphe de Pareto cumulé de test de solubilité

Par ailleurs, la figure 4-44 montre le graphe des effets pour la même réponse. Nous remarquons clairement que :

- L'acide citrique a un grand effet positif sur la solubilité de l'engrais TSP. Cela veut dire que la solubilité des engrais phosphatés augmente avec la quantité de l'acide citrique ajoutée. Ceci est bien en parfaite accord avec la bibliographie [220], [221]. Cependant, l'acide sulfurique a un effet négatif. L'augmentation de sa quantité réduit la solubilité de l'engrais TSP.
- Le temps d'agitation a un effet positif, plus il est long plus la solubilisation est favorisée.

- Les autres paramètres : l'acide acétique, la température et la vitesse d'agitation n'ont pas d'effet significatif sur la réponse.

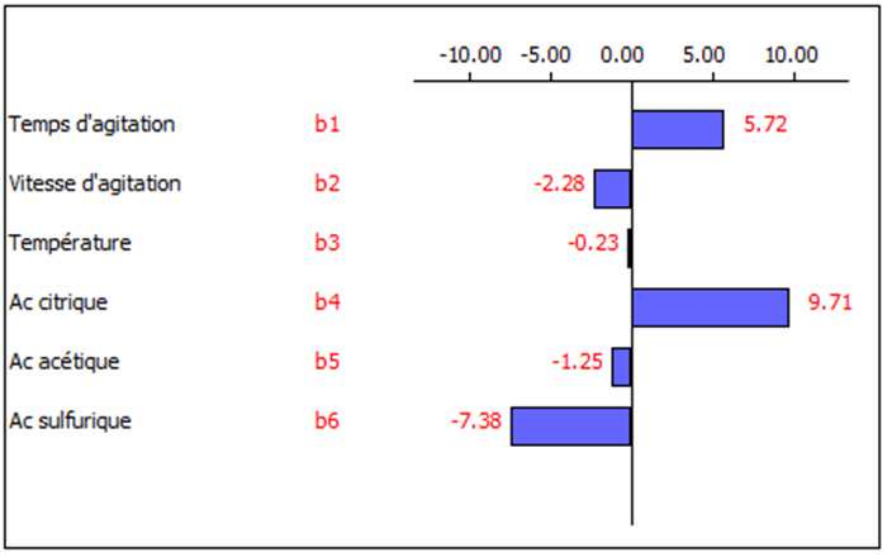


Figure 4-44: Graphe des effets de la réponse de taux de solubilité de l'engrais TSP

III.2.2 L'analyse de la taille des particules du soufre par granulométrie laser

Mettre au point une méthode alternative, rapide et fiable, pour mesurer la taille des particules de soufre dans un engrais TSP constitue pour nous un chalenge. Pour cela, nous avons cherché le paramètre statistique le plus pertinent dans l'analyse par granulométrie laser : le D (0,90). De ce fait, D (0,90) est notre deuxième réponse expérimentale, comme indiqué dans le tableau 4-3 ci-dessus.

Le modèle mathématique de l'équation (22) relatif à la réponse D (90%) a permis les deux graphes des figures 4-45 et 4-46 ci-après. D'après les résultats de l'approche de Pareto présentée dans la figure 4-45 ci-dessous, il apparait que la taille de 90% des particules de soufre analysées, dépondent de quatre paramètres : l'acide sulfurique, la température, l'acide acétique et la vitesse

d’agitation. Ces paramètres influencent la réponse expérimentale à une hauteur de 84%.

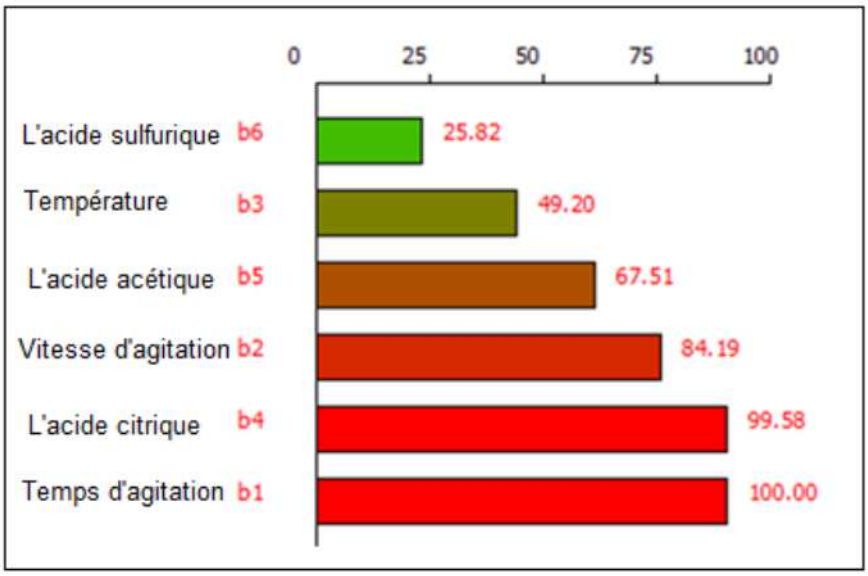


Figure 4-45 : Graphe de Pareto cumulé de la réponse de D (0.90)

Le graphe des effets de cette réponse est présenté dans la figure 4-46 ci-dessous.

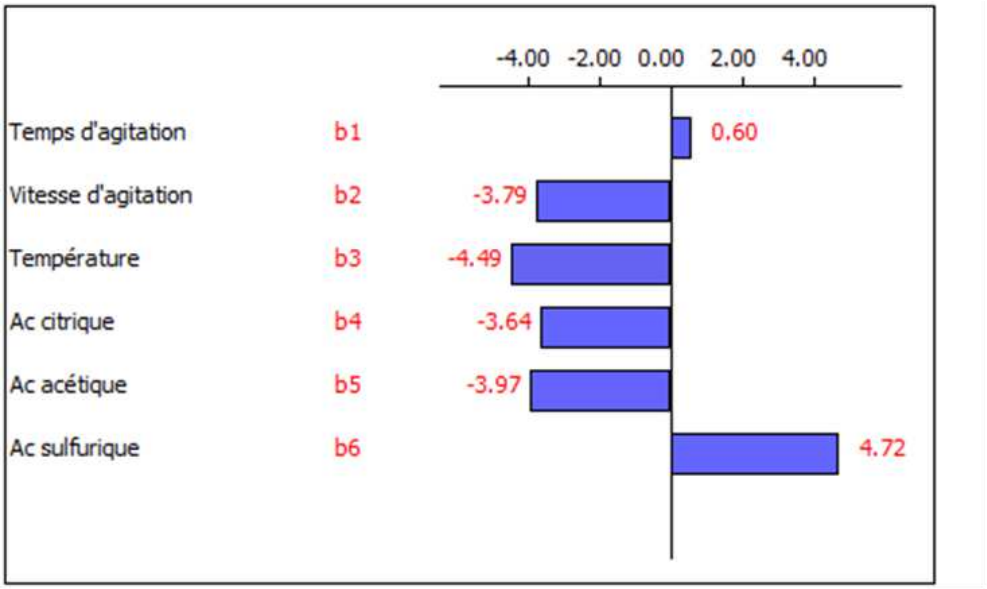


Figure 4-46 : Étude graphique des effets de la réponse de D (0.90)

L’analyse des résultats du graphe de la figure 4-46 permet de faire les conclusions suivantes :

- La quantité de l''acide sulfurique influence positivement la réponse D (90). Cela veut dire que plus on en met de l'acide sulfurique pour solubiliser les engrais plus la taille des 90% des particules du soufre augmente aussi.
- Par contre les trois paramètres : la température, la vitesse d'agitation et l'extraction avec l'acide acétique, influencent négativement la taille des particules du soufre. En effet, l'augmentation de la température de solubilisation (80°C), détruit la taille des particules du soufre. De plus, l'extraction avec l'acide acétique et à grande vitesse réduit la taille de 90% des particules du soufre.
- Aussi, l'extraction avec l'acide citrique pendant un long temps d'agitation n'a pas d'effet significatif sur la taille des particules du soufre.
- En fin, nous pouvons conclure que les paramètres de solubilisation de l'engrais TSP enrichi, en vue d'extraire les particules du soufre, à un effet significatif sur la taille de ces particules.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre de thèse, nous avons essayé de trouver une méthode alternative pour l'analyse de la taille des particules du soufre incorporées dans l'engrais TSP. Nous avons choisi la méthode de granulométrie laser pour son aspect pratique et sa fiabilité. L'analyse des particules du soufre par cette méthode exige de solubiliser au préalable l'engrais TSP enrichi du soufre sans endommager la morphologie des particules du soufre. Pour ce faire nous avons mis au point les conditions optimales de cette démarche de solubilisation par un plan de criblage.

Nous avons aussi montré que grâce à un plan de criblage, ces paramètres étudiés dans le cadre de la solubilisation de l'engrais TSP enrichi par le soufre, modifient la morphologie de départ des particules du soufre incorporés dans l'engrais TSP. Donc toute solubilisation dans les conditions citées dans ce travail

risque de modifier la taille des particules du soufre, et engendre des résultats erronés de la taille des particules du soufre par le granulomètre laser.

Dans le futur, nous proposons plus d'investigations sur d'autres conditions expérimentales pour que l'analyse par la méthode de la granulométrie laser soit efficace.

CHAPITRE V :
CONTROLE DE LA QUALITE PHYSIQUE DE L'ENGRAIS TSP-S

I. Introduction

Divers produits de dispersion de soufre dans un milieu acide, ont été testés par de nombreux auteurs [7], [123], [183], pour réduire la taille des particules de soufre. En effet, l'exigence agronomique dépend de la taille des particules de soufre dans l'engrais qui résulte d'une parfaite dispersion. Pour cela, nous avons continué dans ce chapitre nos investigations sur l'évaluation de l'effet des nouveaux additifs sur la dispersion du soufre dans l'engrais triple superphosphate. Des tests statistiques se sont menés afin de valider à la fois l'approche expérimentale utilisée et les résultats obtenus.

Les propriétés physiques d'un produit fertilisant sont d'une grande importance, car elles jouent un rôle très important dans son transport, son stockage et son épandage [9]. Pour cela, les producteurs d'engrais ont développé de nombreuses méthodes pour évaluer la qualité physique de leurs produits. Des organisations nationales, internationales et régionales ont mis au point des procédures conçues pour répondre à la demande générale de divers produits et matières premières. Ainsi, le comité technique de l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO) (Engrais et conditionnement des sols / Propriétés physiques) s'est engagé dans l'élaboration de méthodes standards internationales pour l'analyse des propriétés physiques des engrais [228].

Dans le chapitre III précédent, nous avons réussi grâce à un réactif nouvellement formulé à mieux disperser le soufre dans l'engrais TSP et à obtenir des particules de soufre inférieur de taille à 1000 µm. L'objectif de ce présent chapitre, est la mise au point d'autres réactifs, par formulation, permettant de réduire davantage la taille des particules de soufre dans l'engrais TSP. Nous souhaitons cette fois-ci obtenir des particules de soufre inférieures à 250 µm.

Nous nous intéressons aussi dans ce chapitre à la morphologie de surface de l'engrais TSP enrichi en soufre élémentaire par le microscope électronique à balayage. L'objectif est de déterminer à la fois la taille des particules et voir

l'aspect des particules du soufre dispersées à la surface, grâce aux images de la cartographie générés.

Nous présentons aussi dans ce chapitre une étude des propriétés physiques les plus prépondérantes de l'engrais TSP-S : la granulométrie, la génération de poussière, la résistance à l'écrasement et la prise en masse.

II. Matériels et méthodes

II.1 Nouveau plan de dispersion du soufre dans l'engrais TSP

II.1.1 Les constituants de mélange

Dans ce chapitre, nous avons voulu déterminer l'effet de nouveaux produits commerciaux sur la dispersion des particules de soufre élémentaire dans l'engrais triple superphosphate. Il s'agit de cinq additifs de structure chimique différente. Le tableau 5-29 ci-dessous, regroupe l'ensemble de ces additifs.

Tableau 5-29: Les constituants de nouveau plan de mélange de dispersion du soufre dans l'engrais TSP

Réactif	Fonction chimique	Type
Soprophor BSU	Éthoxylate de tristyrylphénol	Non ionique
Antarox B/848	Alcool étho-propoxylé	Non ionique
Tergitol 15-S-15	Éthoxylates d'alcools secondaires	Non ionique
Tergitol NP 30	Éthoxylate de nonylphénol	Non ionique
Sulfate d'hydroxylammonium		Ionique

II.1.2 Plan expérimental de mélange pour cinq constituants

Dans ce chapitre, nous avons utilisé un plan de mélange pour 5 nouveaux constituants pour formuler de nouveaux dispersants du soufre dans l'engrais TSP. A ce sujet nous avons postulé un modèle mathématique à priori cubique réduit de degré 3 (équation 1). Ce modèle exige 40 mélanges.

$$Y = b_1 * X_1 + b_2 * X_2 + b_3 * X_3 + b_4 * X_4 + b_5 * X_5 + b_{1-2} * (X_1*X_2) + b_{1-3} * (X_1*X_3) + b_{2-3} * (X_2*X_3) + b_{1-4} * (X_1*X_4) + b_{2-4} * (X_2*X_4) + b_{3-4} * (X_3*X_4) + b_{1-5} * (X_1*X_5) + b_{2-5} * (X_2*X_5) + b_{3-5} * (X_3*X_5) + b_{4-5} * (X_4*X_5) + b_{1-2-3} * (X_1*X_2*X_3) + b_{1-2-4} * (X_1*X_2*X_4) + b_{1-3-4} * (X_1*X_3*X_4) + b_{2-3-4} * (X_2*X_3*X_4) + b_{1-2-5} * (X_1*X_2*X_5) + b_{1-3-5} * (X_1*X_3*X_5) + b_{2-3-5} * (X_2*X_3*X_5) + b_{1-4-5} * (X_1*X_4*X_5) + b_{2-4-5} * (X_2*X_4*X_5) + b_{3-4-5} * (X_3*X_4*X_5). \quad (1)$$

II.2 Contrôle de la qualité physique de l'engrais TSP enrichi en soufre

II.2.1 Introduction

La qualité physique des engrais granulés est d'un grand intérêt aussi bien pour le producteur que pour l'utilisateur. D'ailleurs, la qualité physique des engrais peut impacter les rendements agronomiques et causer des problèmes dans la logistique et à différentes phases à savoir : le transfert et le stockage, le transport, l'écoulement dans la trémie et la projection du granulé.

L'un des objectifs principaux de ce chapitre est la fabrication d'un engrais phosphaté enrichi en soufre élémentaire de qualité physique exigée par la norme. De ce fait, après la fabrication de l'engrais TSP incorporé de soufre élémentaire finement dispersé, nous avons effectué quelques tests de contrôle, les plus utiles et les plus marquantes pour tout type d'engrais (Test granulométrique, taux de poussière, dureté et la prise en masse).

II.2.2 Le test d'analyse granulométrique

La granulation est la dernière étape de la fabrication d'un engrais. Elle vient après plusieurs étapes : la réaction, le séchage, le concassage puis le broyage. Le test d'analyse granulométrique est effectué pour s'assurer de l'homogénéité des granules obtenus par des tests granulométriques. Le contrôle de la distribution de la taille des particules est d'une importance majeure car une large distribution a un impact sur le rendement des cultures [228].

L’analyse de la taille des particules est généralement déterminée par un tamisage. Cette technique consiste à séparer les particules selon leur taille en tranche granulométrique.

La taille des particules des engrais granulés largement exigée par certains utilisateurs et adoptée par le groupe OCP, est comprise entre 2 et 4 mm.

Le test granulométrique, au laboratoire, est effectué sur un échantillon représentatif de 200g d’engrais granulé. L’échantillon prélevé est passé à travers des tamis de mailles classés de 5 à 1 mm. La figure 5-47, présente une tamiseuse à vibration que nous avons utilisée lors de nos tests granulométriques.



Figure 5-47: Tamiseuse à vibration pour l’analyse granulométrique

II.2.3 Test de dépoussiérage à lit fluidisé

Le contrôle de la poussière provenant des engrais granulaires est d’une grande importance car elle cause d’importants problèmes. D’abord, Les machines et les installations dans les usines peuvent être endommagées pendant le traitement, la manutention et l'application. En plus de la pollution de l’air l’exposition prolongée des employées n’est pas sans risque de santé [228]. Pour

ces raisons, un traitement convenable est nécessaire pour réduire l'émission de la poussière dégagée des engrais.

Il est à noter que la friction intergranulaire et la faible dureté sont les facteurs responsables de la génération de poussière des engrais granulés lors de toute manutention ou manipulation. La formation de poussière varie également d'un engrais à un autre selon sa composition.

Il existe une grande variété de méthode et de matériels pour déterminer la quantité de poussière émise. La plupart se sont développés en internes dans les laboratoires des producteurs [229].

Dans le laboratoire d'analyse et de contrôle de qualité du groupe OCP, le test est réalisé sur un appareil à lit fluidisé (figure 5-48). Le principe est la génération de poussière par les chocs des grains entre elles par l'air du lit fluidisé. La poussière formée passe à travers un filtre et elle est recueillie dans un sac, de sorte que la différence de masse détermine le taux de poussière libérée.

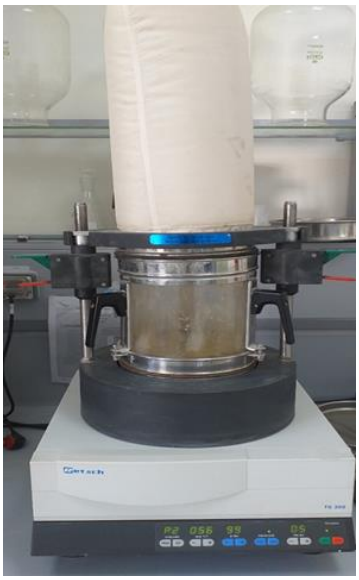


Figure 5-48 : Appareil à lit fluidisé pour la détermination de la poussière des engrais

Pour réaliser ce test, un échantillon représentatif de 200g d'engrais TSP-S a été prélevé, puis passé dans un tamis de 1 mm. Le refus du crible est entrainé dans l'appareil d'abrasion à lit fluidisé avec un air chauffé à 40°C pendant 30

min. Après dépoussiérage, la masse récupérée est tamisée une autre fois dans un tamis de 1mm puis pesée.

Le taux de poussière générée est calculé selon la formule suivante :

$$\text{Taux de poussière} = \frac{P_{m_2} - P_{m_3}}{P_{m_1}} \quad (2)$$

Avec, P_{m1} : la masse initiale.

P_{m2} : la masse récupérée après tamisage.

P_{m3} : la masse récupérée à la fin de test.

II.2.4 Test de la résistance à l'écrasement

La résistance à l'écrasement ou la dureté des granules, définie la stabilité mécanique des grains d'engrais pour résister à toute dégradation au cours d'une manutention [230]. En effet, plus les grains sont durs, moins ils risquent de se briser et moins il y aura de la poussière ou des fines particules [230], [231].

Les tests les plus utilisés pour déterminer la résistance des granules, consistent à déterminer la résistance à l'écrasement de chaque granule. Le degré d'affinement varie de la simple application d'une pression du doigt, à l'utilisation de machines d'essai d'écrasement calibrées. L'utilisation du simple test du doigt par un laboratoire a été décrite comme suit [35]:

« Un granulé pouvant être écrasé entre le pouce et l'index était considéré comme "mou", tandis qu'un granulé pouvant être écrasé avec l'index sur une surface dure était considéré comme "de dureté moyenne". S'il reste intact lorsqu'il est soumis à une pression de l'index contre une surface dure, il est classé comme "dur" ».

En utilisant une machine pour la mesure de la résistance des particules à l'écrasement, la dureté des particules, mesurée en Newtons (N) ou en KgF, fait référence à la force appliquée, que les particules peuvent supporter avant de se rompre.

Pour contrôler la dureté des particules, un échantillon représentatif de 30 granules d'engrais de même taille et dont la granulométrie est comprise entre 2,5

et 4 mm sont prélevé. Le résultat trouvé est la moyenne des lectures affichées au moment de la fracture. Le principe de cette méthode consiste à placer un granulé d'engrais sur une plaque de métal plate sur la plate-forme d'une petite balance à ressort et à appliquer une pression vers le bas via une tige métallique, jusqu'à ce que le granulé se fracture. La figure 5-49, présente la cellule de mesure pour l'écrasement d'un grain d'engrais et la figure 5-50, montre l'appareil de mesure en complet de la dureté des granules d'engrais.



Figure 5-49 : Cellule de mesure de la dureté des granules



Figure 5-50 : Appareil de mesure de la résistance à l'écrasement

II.2.5 Test de la prise en masse

L'agglomération des grains d'engrais est un problème majeur chez les producteurs des engrais. Ce problème est dû à la tendance des engrais à retenir l'humidité de l'air. Cela favorise la création des ponts cristallins et par la suite l'agglomération des grains d'engrais [232]. En effet, tous les engrais sont hygroscopiques et absorbent facilement l'humidité au-dessus d'un certain seuil appelé humidité relative critique (HRC). Au-delà de cette valeur, l'humidité est absorbée, ce qui augmente la tendance à l'agglomération, qui en cas d'exposition prolongée, peut pénétrer dans les engrais en vrac et provoquer de fortes agglomérations [233].

Par ailleurs, d'autres paramètres peuvent favoriser l'agglomération des particules, par exemple : la température, le stress (la force appliquée), les impuretés, ainsi que la taille et la distribution des particules [234]. Par ailleurs, ce phénomène a non seulement un effet néfaste sur le producteur et le client en raison de la perturbation des opérations de transport, de stockage et d'épandage des engrais, mais aussi cela génère également des coûts supplémentaires pour le conditionnement des produits.

Au niveau laboratoire, des tests de contrôle de la prise en masse sont effectués. Le principe de cette technique consiste à accélérer la prise en masse des engrais par centrifugation puis mesurer la résistance à l'écrasement. Ce test consiste à appliquer une pression pendant 3 heures, à une vitesse de 2300tr/min et à une température de 26°C dans une centrifugeuse, puis à la mesure de la force nécessaire à la rupture dans ces conditions. La figure 5-51 ci-dessous, présente la centrifugeuse utilisée ainsi que la cellule d'écrasement pour la mesure de la prise en masse.

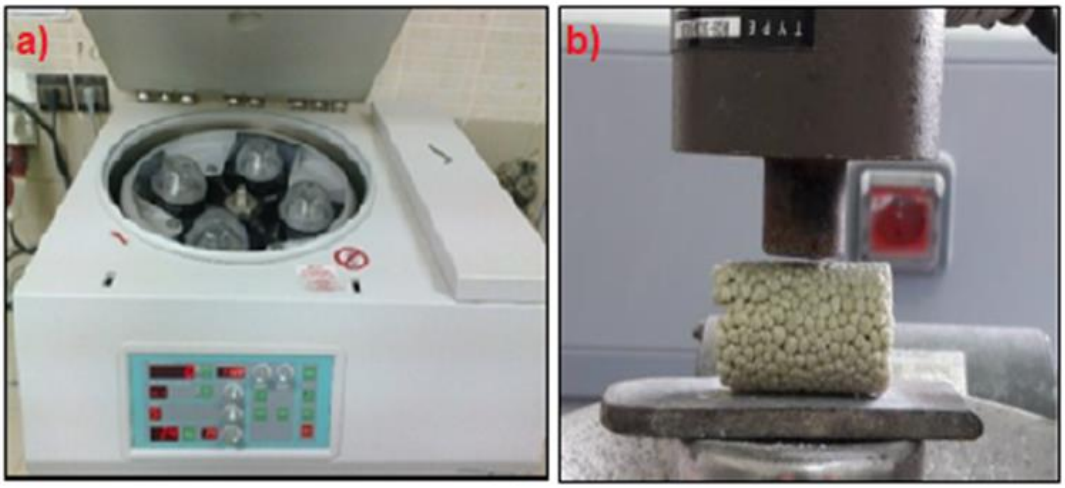


Figure 5-51: Éléments de mesure de la prise en masse : a) Centrifugeuse ; b) Cellule de mesure de la dureté.

III. Résultats et discussion

III.1 Résultats de la formulation de nouveaux dispersants du soufre dans l'engrais TSP

III.1.1 Plan de mélange à cinq constituants

La méthode utilisée pour la fabrication de l'engrais TSP-S consiste à attaquer le minerai phosphaté par l'acide phosphorique contenant le dispersant du soufre. La réponse expérimentale est la taille des particules de soufre dans l'engrais TSP. Cette réponse est mesurée à l'aide d'un Stéréo microscope.

Le modèle mathématique cubique réduit et le réseau simplexe de Sheffé avec points tests opté dans cette partie de ce travail exigent 40 essais. Après exécution des essais, nous avons déterminé la taille des particules du soufre dans l'engrais TSP. Le tableau 5-30 ci-dessous, présente le plan expérimental de cette étude et la réponse mesurée.

Tableau 5-30: Plan expérimental à cinq constituants de mélange pour la dispersion du soufre dans l'engrais TSP

N° d'exp	Soprophor BSU	Antarox B/848	Tergitol 15-S-15	Tergitol NP-30	Hydroxyl ammonium sulfate	Taille des particules (µm)
1	1.00	0	0	0	0	541.94
2	0	1.00	0	0	0	1039.36
3	0	0	1.00	0	0	417.34
4	0	0	0	1.00	0	664.30
5	0	0	0	0	1.00	1289.26
6	0.67	0.33	0	0	0	298.06
7	0.33	0.67	0	0	0	255.64
8	0.67	0	0.33	0	0	291.48
9	0.33	0.33	0.33	0	0	333.48
10	0	0.67	0.33	0	0	529.62
11	0.33	0	0.67	0	0	565.88
12	0	0.33	0.67	0	0	724.64
13	0.67	0	0	0.33	0	437.22
14	0.33	0.33	0	0.33	0	510.30
15	0	0.67	0	0.33	0	696.22
16	0.33	0	0.33	0.33	0	910.42
17	0	0.33	0.33	0.33	0	819.70
18	0	0	0.67	0.33	0	719.60
19	0.33	0	0	0.67	0	1049.44
20	0	0.33	0	0.67	0	458.78
21	0	0	0.33	0.67	0	983.92
22	0.67	0	0	0	0.33	1256.64
23	0.33	0.33	0	0	0.33	752.50
24	0	0.67	0	0	0.33	500.36
25	0.33	0	0.33	0	0.33	914.34
26	0	0.33	0.33	0	0.33	1061.06
27	0	0	0.67	0	0.33	860.72

28	0.33	0	0	0.33	0.33	1260.84
29	0	0.33	0	0.33	0.33	560.70
30	0	0	0.33	0.33	0.33	628.18
31	0	0	0	0.67	0.33	601.58
32	0.33	0	0	0	0.67	796.18
33	0	0.33	0	0	0.67	846.58
34	0	0	0.33	0	0.67	843.64
35	0	0	0	0.33	0.67	513.52
36	0.60	0.10	0.10	0.10	0.10	266.14
37	0.10	0.60	0.10	0.10	0.10	392.28
38	0.10	0.10	0.60	0.10	0.10	458.92
39	0.10	0.10	0.10	0.60	0.10	372.96
40	0.10	0.10	0.10	0.10	0.60	485.66

Les résultats du traitement statistiques des données du plan de mélange pour cinq constituants a permis d'avoir les résultats ci-après. La figure 5-52 ci-dessous est une présentation graphique de la boite à moustache de la réponse.

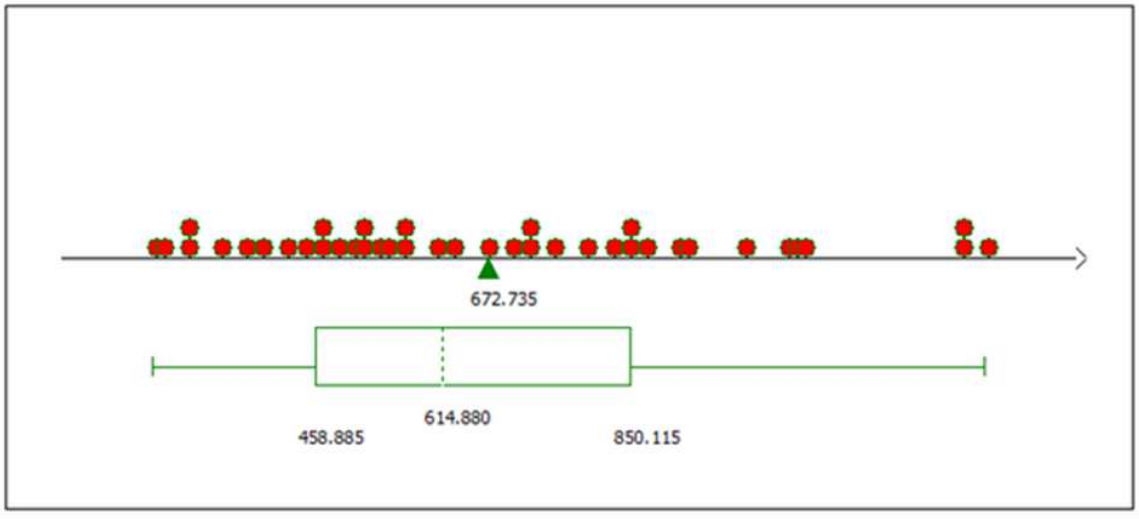


Figure 5-52: Boite à moustache de la taille des particules de soufre

De ce graphe, il apparait que presque la moitié des particules présente une taille inférieure à 673 µm. Les données de cette boite à moustache montrent aussi

que le premier quartile présente des particules de taille inférieur à 459 µm et le troisième quartile est de taille inférieure à 850 µm.

III.1.2 Exploitation du modèle cubique réduit du plan de mélange à cinq constituants

Le traitement des données de plan expérimental nous a permis d'obtenir un modèle mathématique qui exprime la variation de la réponse en fonction des cinq constituants de mélange. Ce modèle, cubique réduit, s'écrit sous forme (équation 3) :

$$Y = 487{,}92\ X_1 + 906{,}66\ X_2 + 497{,}60\ X_3 + 733{,}03\ X_4 + 1087{,}07\ X_5 - 1810{,}15\ (X_1X_2) - 202{,}48\ (X_1X_3) - 223{,}99\ (X_2X_3) + 657{,}06\ (X_1X_4) - 1003{,}72\ (X_2X_4) + 1154{,}89\ (X_3X_4) + 1121{,}29\ (X_1X_5) - 1381{,}49\ (X_2X_5) + 347{,}14\ (X_3X_5) - 1535{,}09\ (X_4X_5) - 4538{,}40\ (X_1X_2X_3) - 2602{,}67\ (X_1X_2X_4) + 656{,}38\ (X_1X_3X_4) - 17{,}43\ (X_2X_3X_4) + 256{,}39\ (X_1X_2X_5) - 1628{,}37\ (X_1X_3X_5) + 6634{,}91\ (X_2X_3X_5) + 8196{,}41\ (X_1X_4X_5) - 1488{,}36\ (X_2X_4X_5) - 7573{,}75\ (X_3X_4X_5). \quad (3)$$

Ce modèle permet d'avoir le graphe des tracés des effets des cinq constituants (figure 5-53). Ainsi, ce graphe permet d'avoir la contribution de la proportion de chaque constituant dans le mélange sur la réponse.

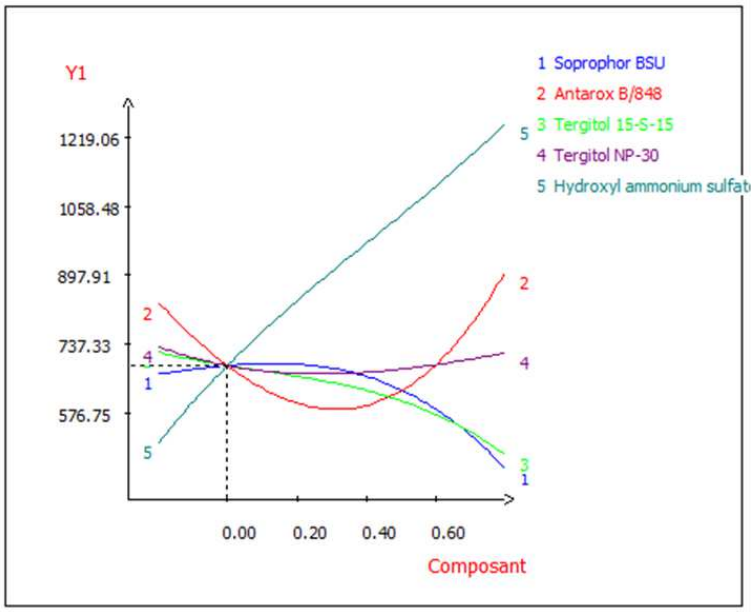


Figure 5-53: Tracé de l'effet de chaque constituant de mélange sur la réponse

L'étude de ce graphe montre clairement que le constituant 5 à une grande influence négative sur la taille des particules du soufre, plus sa proportion augmente plus la taille des particules du soufre augmente aussi. Cependant, une augmentation des proportions en constituant 1 et 3 dans le mélange réduisent la taille des particules du soufre. Un effet modeste est noté pour le constituant 4 sur la réponse. Par ailleurs, Le tracé de la réponse du constituant 2 indique que la réponse est clairement sensible au changement des proportions de ce surfactant. A faibles ou à fortes proportions il a un effet négatif sur la réponse. Par contre à proportions moyennes, il permet la réduction de la taille des particules du soufre.

La modélisation de cinq constituants permet de représenter la réponse dans un espace de dimensions 5. Il est donc impossible de représenter ce modèle sur un graphique exploitable à l'œil. Par ailleurs, pour trois constituants la région expérimentale est un triangle équilatéral dont chaque sommet correspond à un constituant pur. Les figures ci-après (figure 5-54, figure 5-55 et figure 5-56) présentent des exemples des coupes.

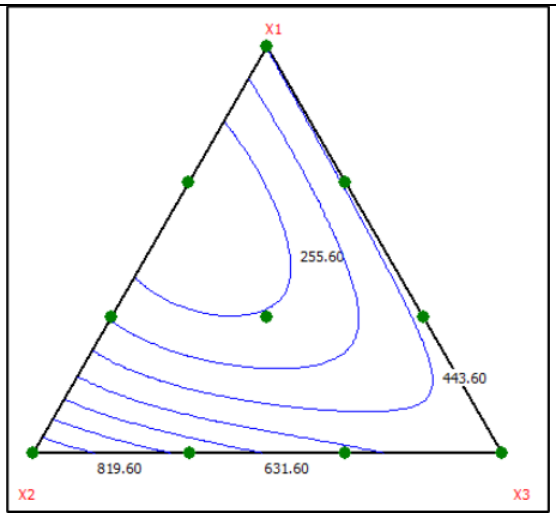


Figure 5-54: Variation de la taille des particules de soufre dans le plan des constituants X_1, X_2 et X_3

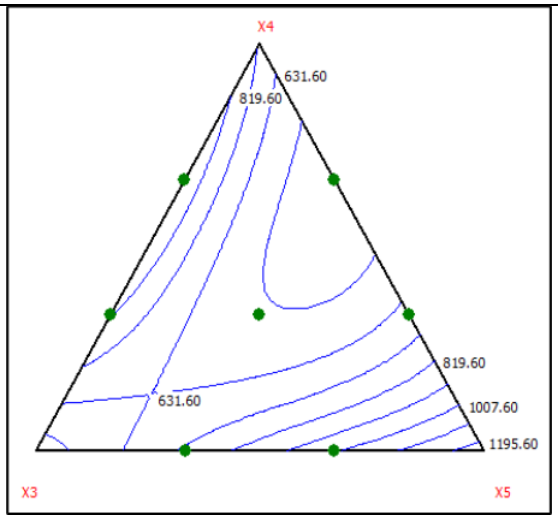


Figure 5-55: Variation de la taille des particules de soufre dans le plan des constituants X_3, X_4 et X_5

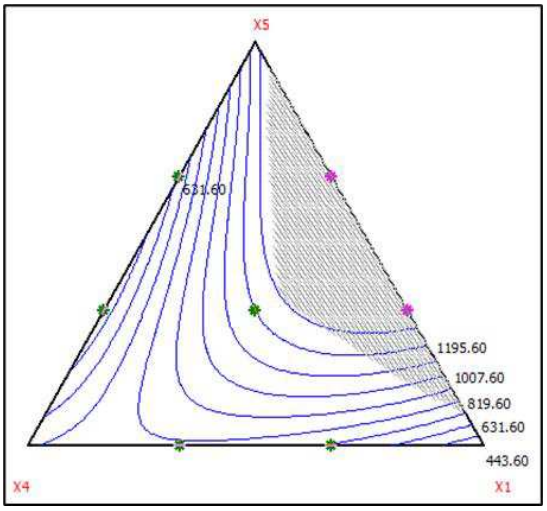


Figure 5-56: Variation de la taille des particules de soufre dans le plan des constituants X_4, X_5 et X_1

L'analyse des résultats représentés sur les trois figures ci-dessus montre clairement que la réduction de la taille des particules du soufre dans l'engrais TSP est beaucoup plus favorisée par une formulation des trois constituants 1, 2 et 3 (Soprophor BSU, Antarox B/848 et Tergitol 15-S-15). De ce fait et afin de converger rapidement vers la solution souhaitée, (une taille inférieure à 250 µm) nous allons engager une nouvelle formulation à partir de ces trois constituants.

III.2 Nouvelle formulation de trois constituants pour la dispersion du soufre dans l'engrais TSP

III.2.1 Plan de mélange à trois constituants avec contraintes

III.2.1.1 Introduction

Dans cette partie de ce travail nous sommes intéressés à la formulation d'un nouveau dispersant du soufre élémentaire incorporé dans l'engrais TSP. Notre choix s'est porté sur trois tensioactifs testés dans un plan de mélange à cinq constituants traités précédemment. Les trois produits engagés dans cette étude sont : Soprophor BSU, Antarox B/848 et Tergitol 15-S-15. Néanmoins, d'après l'étude précédente, ces tensioactifs réduisent la taille du soufre à des proportions bien définie. Il est donc indispensable de ne les formuler que dans des

proportions capables de répondre à notre objectif. Ce qui imposera certaines contraintes à ces trois constituants.

Nous allons aussi pour cette formulation, postulée à priori un modèle mathématique cubique réduit.

III.2.1.2 Choix des constituants et leurs proportions

Comme mentionné auparavant notre choix s'est porté, pour la formulation d'un nouveau dispersant du soufre dans l'engrais TSP, sur trois tensioactifs : Soprophor BSU, Antarox B/848 et Tergitol 15-S-15. Nous avons aussi, pour plus d'efficacité, choisi des contraintes sur les proportions de chaque constituant. Le choix de ces contraintes s'est basé sur les résultats de la figure 5-52. En effet, nous avons choisi les zones de proportions en ces constituants qui réduisent la taille des particules du soufre dans l'engrais TSP.

Nous avons ainsi imposé des teneurs basses interdites U_{min} et teneurs hautes interdites U_{max}. Le tableau 5-31 mentionne le domaine expérimental d'intérêt.

Tableau 5-31: Domaine expérimental de plan de mélange avec contraintes

	Constituant	Contrainte Inf	Contrainte Sup
Z1	Soprophor BSU	0.35	0.65
Z2	Antarox B/848	0.00	0.30
Z3	Tergitol 15-S-15	0.35	0.65
	Somme des proportions	1.00	

D'autre part, les plans sous contraintes sont des plans de mélange qui ne couvrent qu'une partie ou un espace réduit du simplexe. La figure 5-57, montre la zone expérimentale obtenue après application des contraintes sur les constituants de mélange.

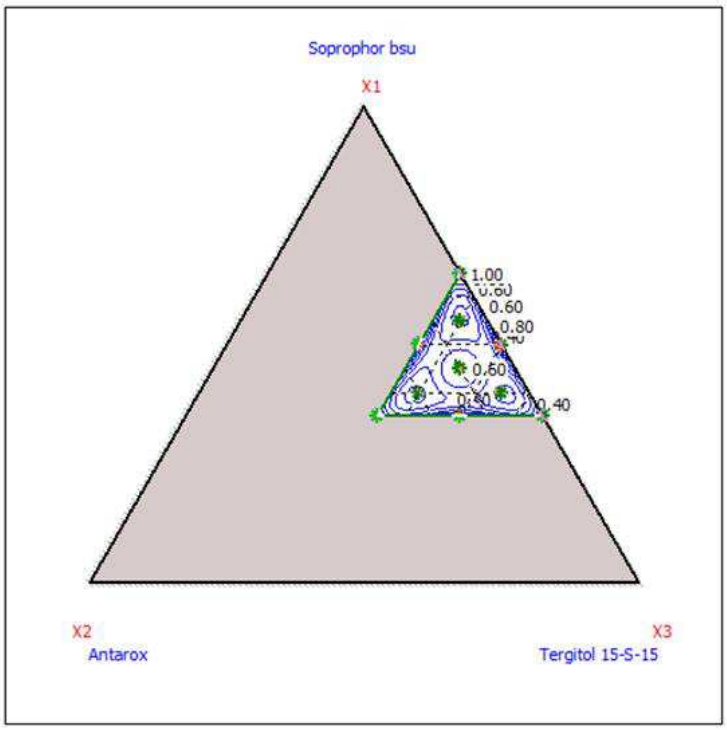


Figure 5-57: Domaine expérimental du plan de mélange avec contraintes

III.2.1.3 Plan expérimental de mélange

Le nombre des essais nécessaires pour déterminer les coefficients du modèle mathématique cubique réduit de Sheffé, postulé dans cette étude est de 12 formules. La réponse mesurée est la taille des particules de soufre dans l'engrais TSP. Le tableau 5-32 ci-dessous regroupe à la fois le plan d'expérimentation et la réponse mesurée après exécution des essais.

Tableau 5-32: Plan expérimental de mélange à trois constituants

N° Exp	Soprophor BSU	Antarox B/848	Tergitol 15-S-15	Réponse Y
1	0.65	0	0.35	200.00
2	0.35	0.30	0.35	300.02
3	0.35	0	0.65	324.98
4	0.50	0.15	0.35	246.68
5	0.50	0	0.50	275.06
6	0.35	0.15	0.50	176.30

7	0.45	0.10	0.45	244.82
8	0.55	0.05	0.40	377.13
9	0.55	0.05	0.40	533.85
10	0.40	0.20	0.40	261.68
11	0.40	0.05	0.55	499.91
12	0.40	0.05	0.55	228.60

III.2.2 L'analyse des résultats de plan expérimental avec contraintes

III.2.2.1 La validation des données statistique

Après traitement des données du plan de mélange expérimental et élimination des coefficients, jugés non significatifs par le test de soudent, le modèle mathématique retenu pour la réponse est :

$$\mathbf{Y = 207{,}54X_1 + 308{,}33X_2 + 323{,}40X_3 - 507{,}28X_2X_3} \quad (4)$$

Avant l'utilisation de ce modèle il est indispensable de procéder à sa validation statistique. Les tests utilisés sont :

- L'analyse de la variance ;
- Le coefficient de détermination ;
- Le coefficient de détermination ajusté ;
- La normalité des résidus.

Nous avons commencé par l'analyse de la variance ANOVA dont les résultats sont regroupés dans le tableau 5-33.

Tableau 5-33 : L'analyse de la variance de réponse de Stéréomicroscope

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	P-value
Régression	15 482,50	3	5 160,86	14.14	0.71 %
Résidus	1 825,55	5	365,11		
Total	17 308,10	8			

De ce tableau, il apparait que le modèle de régression postulé à priori explique parfaitement la variabilité totale du phénomène étudié. Car, la valeur de P-value est de loin très inférieure au seuil de signification α=5%.

La qualité de la régression linéaire est exprimée par deux tests de la validation statistique. En effet, la réponse de test de coefficient de détermination et de coefficient de détermination ajusté est illustrée dans le tableau 5-34 ci-dessous.

Tableau 5-34 : Statistiques des coefficients de la réponse

	Y
Ecart type de la réponse	21.50
R^2	0.90
R^2_A	0.83

Le pourcentage de variation de la variable de réponse est très significatif car les valeurs des deux coefficients de détermination sont très élevées. Ceci montre une explication parfaite de la variabilité des données de réponse autour de sa moyenne, par le modèle mathématique postulé et que le modèle mathématique ajuste bien la réponse. Le 4^{éme} test de validation statistique de modèle concerne la normalité des résidus. La figure 5-58, est une illustration de graphe des résidus.

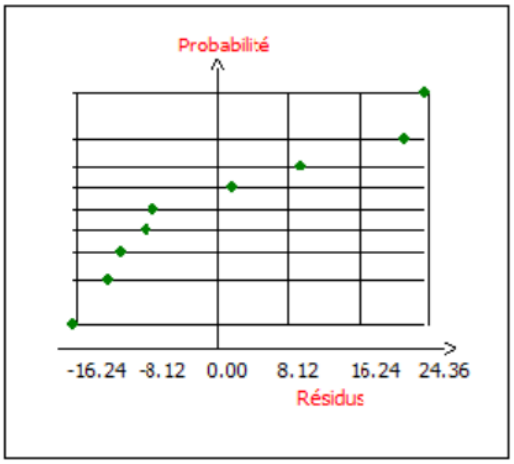


Figure 5-58 : Graphique de la probabilité normal des résidus pour trois constituants du mélange : Soprophor BSU, Antarox B/848 et Tergitol 15-S-15

L'analyse de ce graphe montre que les résidus s'alignent sur la droite d'Henry ce qui confirme l'hypothèse de la normalité des résidus.

En conclusion, d'après les résultats de ces tests statistiques de la validation, nous pouvons conclure que le modèle postulé à priori pour cette étude est validé et peut être utilisé avec confiance pour la prédiction de la taille des particules du soufre incorporées dans le TSP dans le domaine expérimental étudié.

III.2.2.2 Les points tests de la formulation

Afin de s'assurer davantage de la qualité prédictive du modèle mathématique postulé à priori et validé statistiquement, nous avons effectué un test d'un dispersant nouvellement formulé. Nous avons comparé sa valeur expérimentale à celle prédite par le module mathématique de l'équation (4). Le tableau 5-35 ci-dessous, regroupe à la fois la composition de la formule, la valeur de la réponse expérimentale et prédite.

Tableau 5-35 : Les points de confirmation des trois constituants de mélange

Produit	Composition	Taille des particules du soufre (µm)	
		Expérimentale	Prédite
Soprophor BSU	0,38	200	203
Antarox B/848	0,15		
Tergitol 15-S-15	0,47		

L'étroitesse entre la valeur prédite et la valeur expérimentale confirme bien que le module de l'équation (4) peut être utilisé en toute confiance, pour prévoir les formules qui permettent d'obtenir un dispersant capable d'obtenir un engrais TSP enrichi par des particules du soufre élémentaire de taille entre 160 et 300 µm.

L'utilisation d'un plan de mélange avec contraintes, est associée par l'utilisation d'un espace en pseudo constituants pour faciliter le traitement

mathématique. En effet, les pseudo-constituants sont de nouvelles coordonnées obtenues par la transformation des proportions d'origine [235]. La figure 5-59 ci-dessous, est une représentation de trois graphes :

- Les deux graphes a et b représentent simultanément les courbes d'isoréponse de la taille des particules du soufre dans l'engrais TSP et le graphe de la même réponse à 3D dans le domaine de pseudo-constituants.
- Le troisième graphe c de la même figure 5-59, représente le graphe des courbes d'isoréponse dans la zone des pseudos-constituants après application des contraintes imposées aux trois constituants.

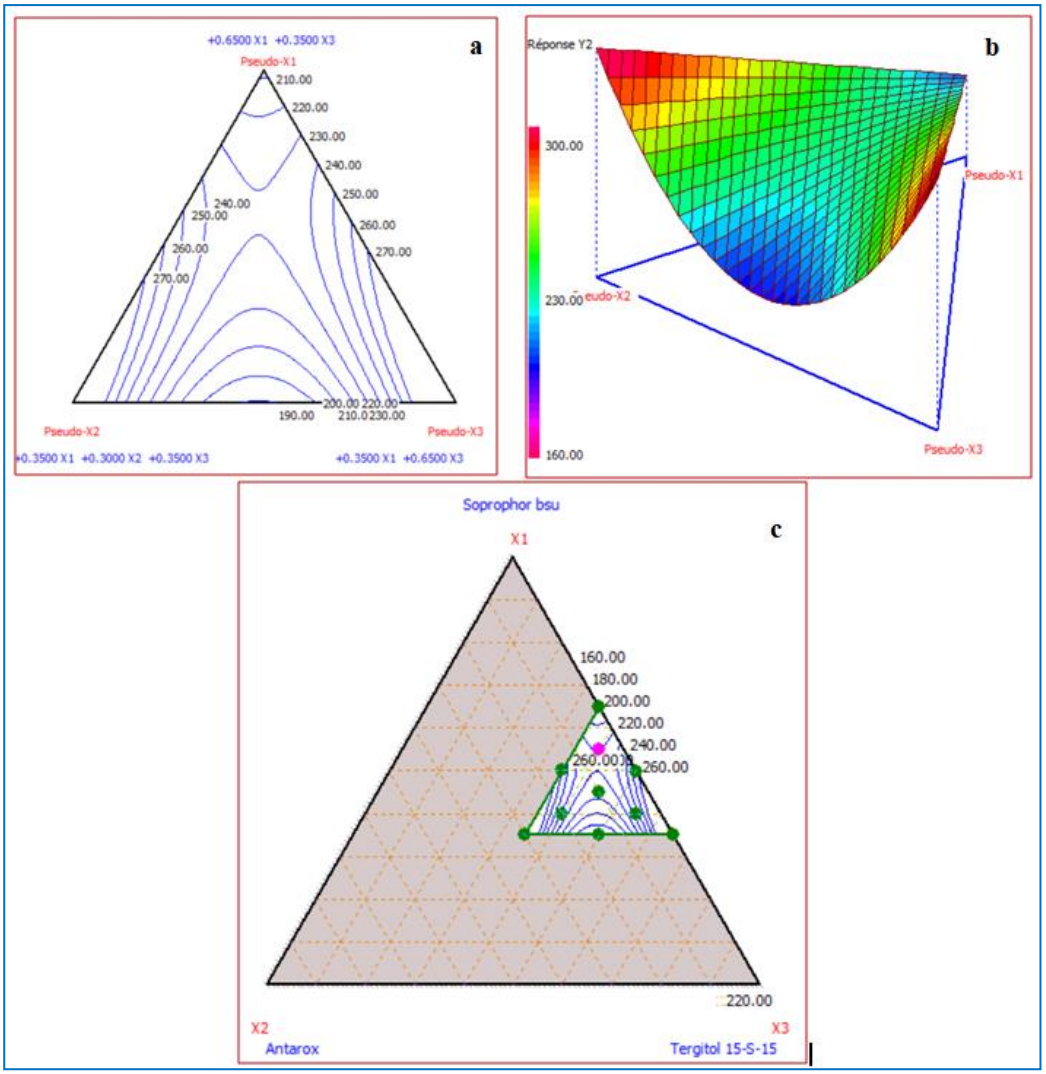


Figure 5-59 : Représentation de surface de réponse : a et b=courbes d'isoréponse et courbe de réponse à 3D dans le plan des pseudos constituants et c= courbe d'isoréponse dans tout le domaine.

Les courbes d'isoréponse du graphe a de la figure 5-59 ci-dessus, montrent qu'il existe plusieurs formules à partir des trois constituants qui permettent d'obtenir un engrais TSP enrichi par des particules du soufre de taille inférieure à 250 µm.

III.2.2.3 La fonction de désirabilité

La fonction de désirabilité est utilisé pour trouver une réponse unique [235]. Cette fonction est utilisée pour trouver la zone ou les zones, d'une ou plusieurs réponses, qui répondent à l'objectif (cible) dans le domaine expérimental d'intérêt
[236].

La fonction de désirabilité (notée D) est définie comme suit :

$$\begin{cases} D = \left(\frac{Y_i - Y_{min}}{Y_{cible} - Y_{min}}\right)^s & si \quad Y_{min} \leq Y_i \leq Y_{cible} \\ D = 1 & si \quad Y_i = Y_{cible} \\ D = \left(\frac{Y_i - Y_{max}}{Y_{cible} - Y_{max}}\right)^t & si \quad Y_{max} \geq Y_i \geq Y_{cible} \end{cases} \quad (5)$$

**s et t présentent les coefficients gauche et droit de l'évolution non linéaire de la fonction de désirabilité.

La figure 5-60 ci-dessous, montre un exemple de graphe de la fonction de désirabilité effectué pour cette étude. Ce graphe de type unilatéral droit, qui favorise la minimisation de la réponse, montre les paramètres de la réponse expérimentale.

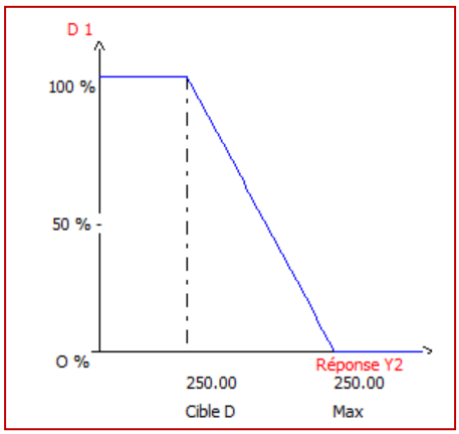


Figure 5-60 : La fonction de désirabilité

Compte tenu de l'objectif de cette étude, nous avons fixé dans la transformation de la fonction de désirabilité l'acceptation de toutes les valeurs de Y ≤ 250 µm de la réponse. Nous représentons dans la figure 5-61 les zones interdites et les zones permise de la réponse. Les zones interdites (couleur grise) ou toutes les formulations des constituants ne permettent pas d'avoir des particules de taille inférieure à 250 µm. Alors que dans les zones permises toutes les formules permettent d'avoir des particules de taille inférieure à 250 µm.

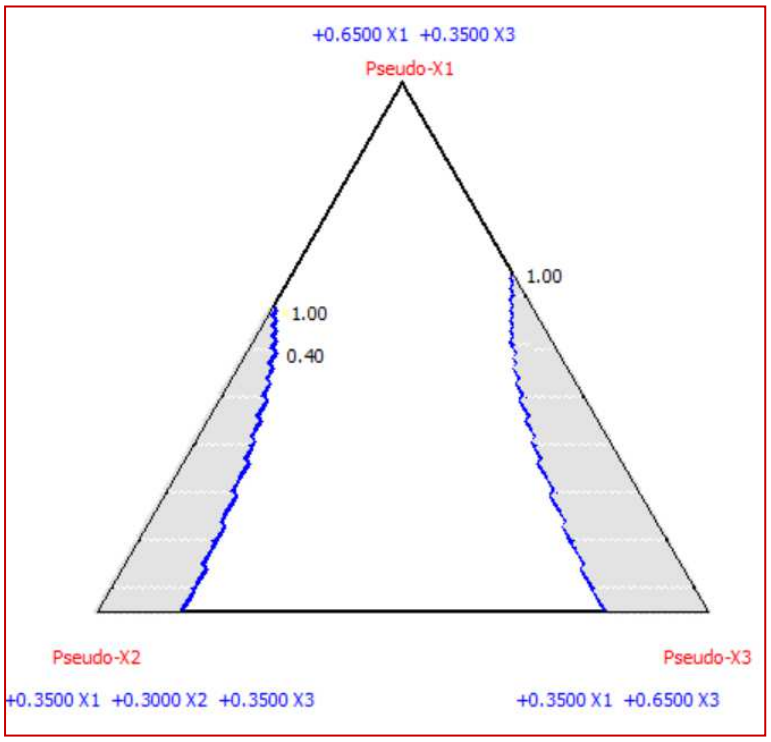


Figure 5-61 : Graphe de fonction de désirabilité de la réponse : taille des particules du soufre

III.3 L'analyse des résultats par la technique de microscope électronique à balayage

III.3.1 Généralités sur la méthode

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de choix pour l'analyse des matériaux, adoptée par de nombreux chercheurs pour générer des images de surface des échantillons [237], [238]. En effet, cette technique est utilisée pour plusieurs raisons : identifier la composition chimique et caractériser

la microstructure des matériaux toute en examinant la morphologie et la taille des différents constituants de la surface.

Le principe de cette technique d'analyse, repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon à analyser. Une des interactions électrons-matière provoque l'émission d'un rayonnement électromagnétique dans le domaine des rayons X sous forme de photon X. La mesure de l'énergie des photons X émis permet de remonter aux éléments chimiques présents à la surface de l'échantillon observé. Plus un élément chimique à un numéro atomique élevé, plus il a d'électrons qui s'organisent en couche autour du noyau. Lorsqu'un électron incident chasse un électron d'une couche interne, un électron d'une couche supérieure va venir combler le vide laissé. Or les électrons des couches extérieures sont plus énergétiques, donc cette relaxation va s'accompagner d'une émission d'énergie sous forme d'un photon X. Cette énergie est propre à chaque couche et à chaque élément chimique, il est donc possible d'identifier les éléments présents à la surface des échantillons, en mesurant finement l'énergie des photons X émis [239]. Par ailleurs, cette technique est largement utilisée dans le domaine des engrais pour analyser la morphologie et déterminer les propriétés physique de la surface [240], [241].

Nous nous sommes intéressés à l'utilisation de la microscopie électronique à balayage dans notre étude, afin de déterminer la morphologie de la surface de l'engrais TSP enrichi en soufre élémentaire en présence ou non d'un dispersant. En plus, cette technique nous a permis d'avoir une idée des éléments chimiques présents ainsi que de la taille des particules de soufre dans nos différents échantillons de l'engrais TSP-S.

III.3.2 Étude de la surface de l'engrais TSP-S par microscopie électronique à balayage

III.3.2.1 Caractéristique de l'analyse par la méthode de MEB-EDS

Dans ce travail, les échantillons de l'engrais TSP-S ont été analysés par microscopie électronique à balayage couplé à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDS) type FEI, Quanta FEG 450 de BRUKER. Cet appareil est équipé de deux détecteurs d'électrons : ETD, utilisé pour la détermination de la morphologie de surface et le détecteur CBS pour la détermination du contraste chimique. L'appareil est équipé aussi d'autres accessoires permettant une étude morphologique structurale et chimique de tous les types d'échantillons solide et en poudre. La figure 5-62 ci-dessous présente une photo de cet appareil.



Figure 5-62 : L'appareil d'analyse MEB-EDS

La méthode d'analyse par MEB-EDS, consiste à déposer une petite quantité d'un échantillon représentatif de l'engrais TSP-S sur une fine couche de carbone (figure 5-63). L'échantillon est ensuite injecté avec de l'air comprimé pour supporter le vide de la chambre sans le polluer. Ensuite, il est placé dans une

chambre à vide de sorte qu'un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon à analyser et qu'une certaine interaction se produise.



Figure 5-63 : Porte échantillon (couche de carbone) de la MEB-EDS

III.3.2.2 Étude de la surface de l'engrais TSP-S sans additifs

L'analyse de la surface des échantillons de l'engrais triple superphosphate enrichi en soufre élémentaire sans dispersant par la technique d'analyse MEB-EDS, montre des agrégats de grande taille des particules de soufre. La figure 5-64 et la figure 5-65, montrent des illustrations de cet état de surface grâce à l'analyse par deux détecteurs : ETD et CBS.

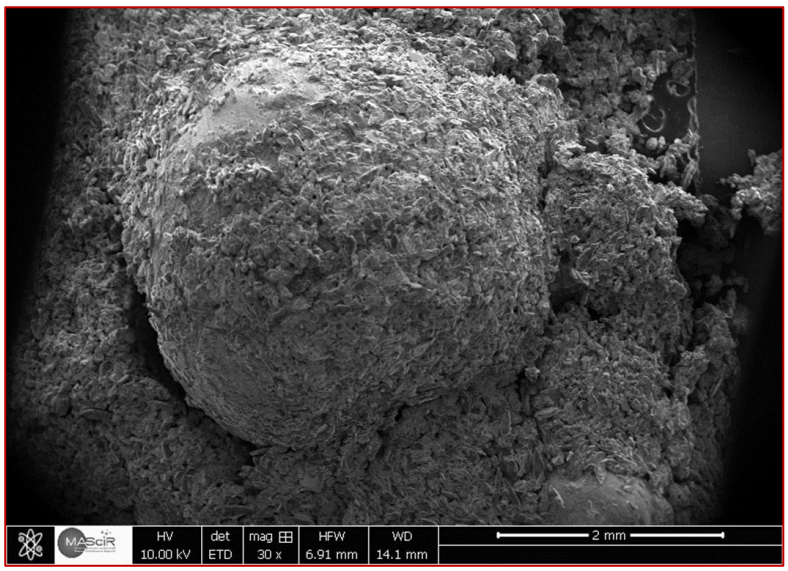


Figure 5-64 : Image de surface de l'engrais TSP-S par le détecteur ETD de la MEB-EDS



Figure 5-65 : Image de surface de l'engrais TSP-S par le détecteur CBS de la MEB-EDS

Les particules du soufre élémentaire incorporées dans l'engrais TSP couvrent une surface très volumineuse et présentent des tailles qui dépassent les 2000 µm. Ceci est dû à la coalescence des particules du soufre.

III.3.3 L'analyse de la dispersion des particules dans l'engrais TSP par la méthode de MEB-EDS

Nous avons, dans cette partie, examiné la morphologie d'un engrais TSP enrichi du soufre élémentaire par MEB-EDS. L'engrais a été préparé en présence d'un dispersant formulé à partir de trois produits (Soprophor BSU, Antarox B/848 et Tergitol 15-S-15).

La figure 5-66, montre des images de la surface de dispersion du soufre dans l'engrais TSP-S dans les mêmes proportions de la formulation.

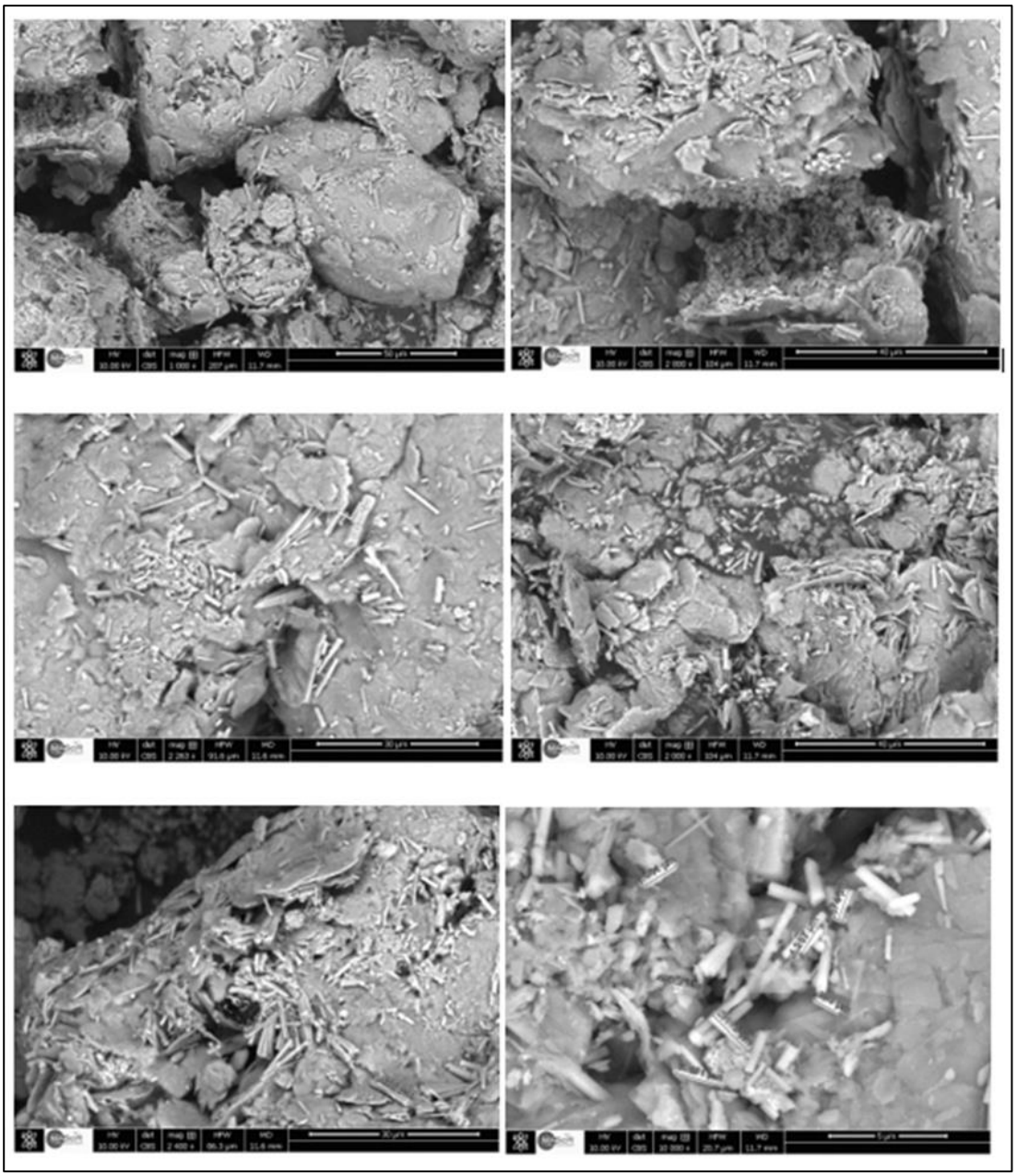
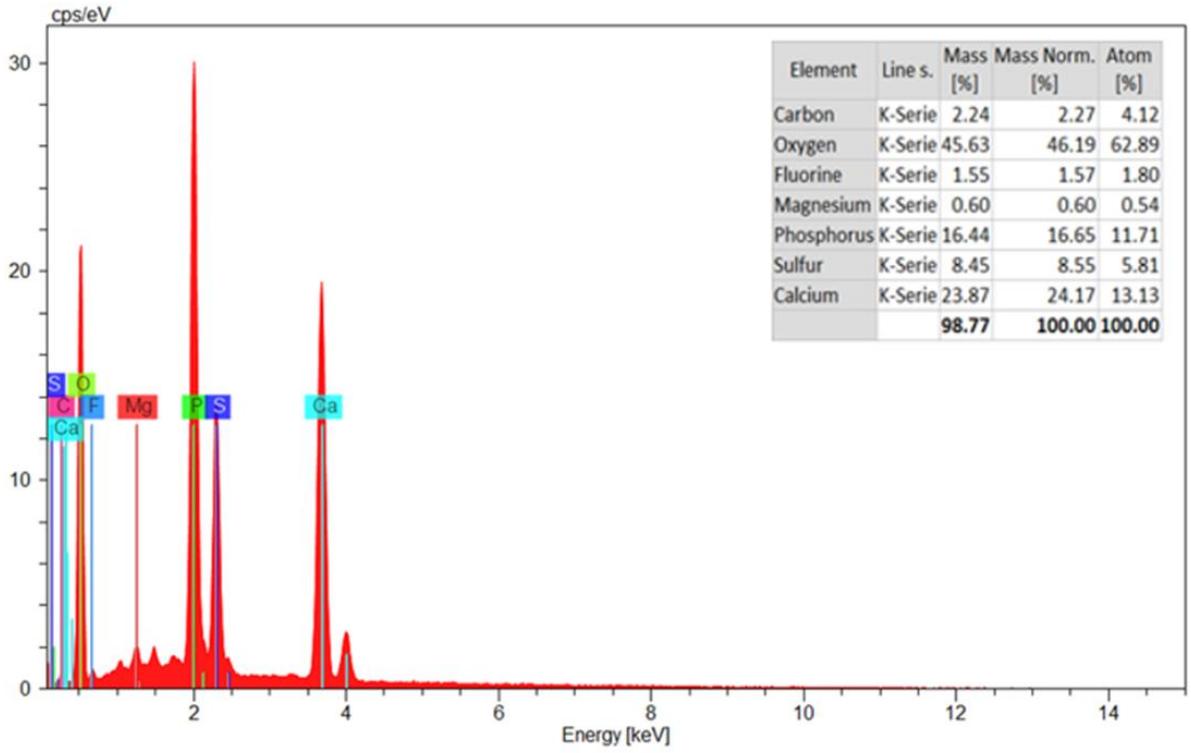


Figure 5-66 : Image MEB de la dispersion du soufre dans l'engrais TSP dans le cas de l'application de la formulation

Comme le montrent les images MEB, Les particules de soufre incorporées dans l'engrais TSP apparaissent avec des taches blanches ou des cristaux bien définis. L'examen de la surface de l'engrais TSP-S, montre une dispersion très nette des particules de soufre, qui prennent la forme de cristaux allongés de différentes tailles. L'analyse de la distribution de la taille des particules de soufre de plusieurs échantillons de l'engrais TSP-S a été bien effectuée. Les résultats

montrent que la majorité des particules ont des valeurs allant de 1µm à 105 µm sont relevées.

L'analyse élémentaire de l'engrais TSP-S est représentée par le spectre EDS de la figure 5-67. On note clairement d'après le spectre de cette figure que la composition chimique est constituée des éléments suivants : le carbone (C), l'oxygène (O), le fluor (F), le magnésium (Mg), le phosphore (P), le soufre (S) et le calcium. Ces éléments à différentes teneurs sont identifiés pour une zone de l'engrais analysé, et ne présentent pas nécessairement les teneurs exactes des constituants de la matrice.



Element	Line s.	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]
Carbon	K-Serie	2.24	2.27	4.12
Oxygen	K-Serie	45.63	46.19	62.89
Fluorine	K-Serie	1.55	1.57	1.80
Magnesium	K-Serie	0.60	0.60	0.54
Phosphorus	K-Serie	16.44	16.65	11.71
Sulfur	K-Serie	8.45	8.55	5.81
Calcium	K-Serie	23.87	24.17	13.13
		98.77	**100.00**	**100.00**

Figure 5-67 : Spectre EDS de l'engrais TSP-S

La cartographie élémentaire est une autre sorte d'image que l'analyse par MEB-EDS offre. Elle permet l'identification de la composition chimique de l'échantillon grâce à la répartition des éléments par rapport à une image de topographie obtenue par électrons secondaire. La figure 5-68, montre la cartographie élémentaire obtenue pour une zone analysée de notre échantillon

de TSP-S. Par ailleurs, la figure 5-69, présente la cartographie des constituants de la matrice élément par élément.

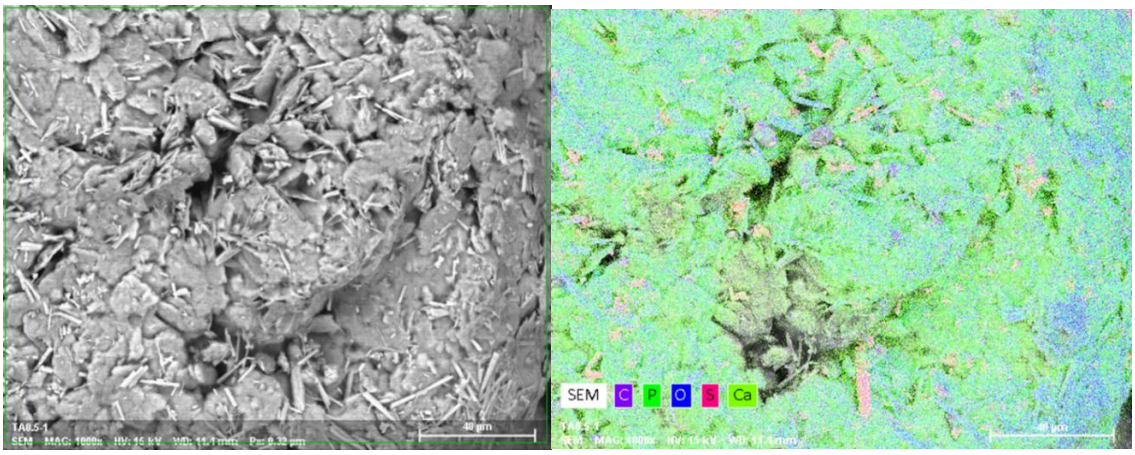


Figure 5-68 : Cartographie élémentaire de l'engrais TSP-S : vue d'ensemble

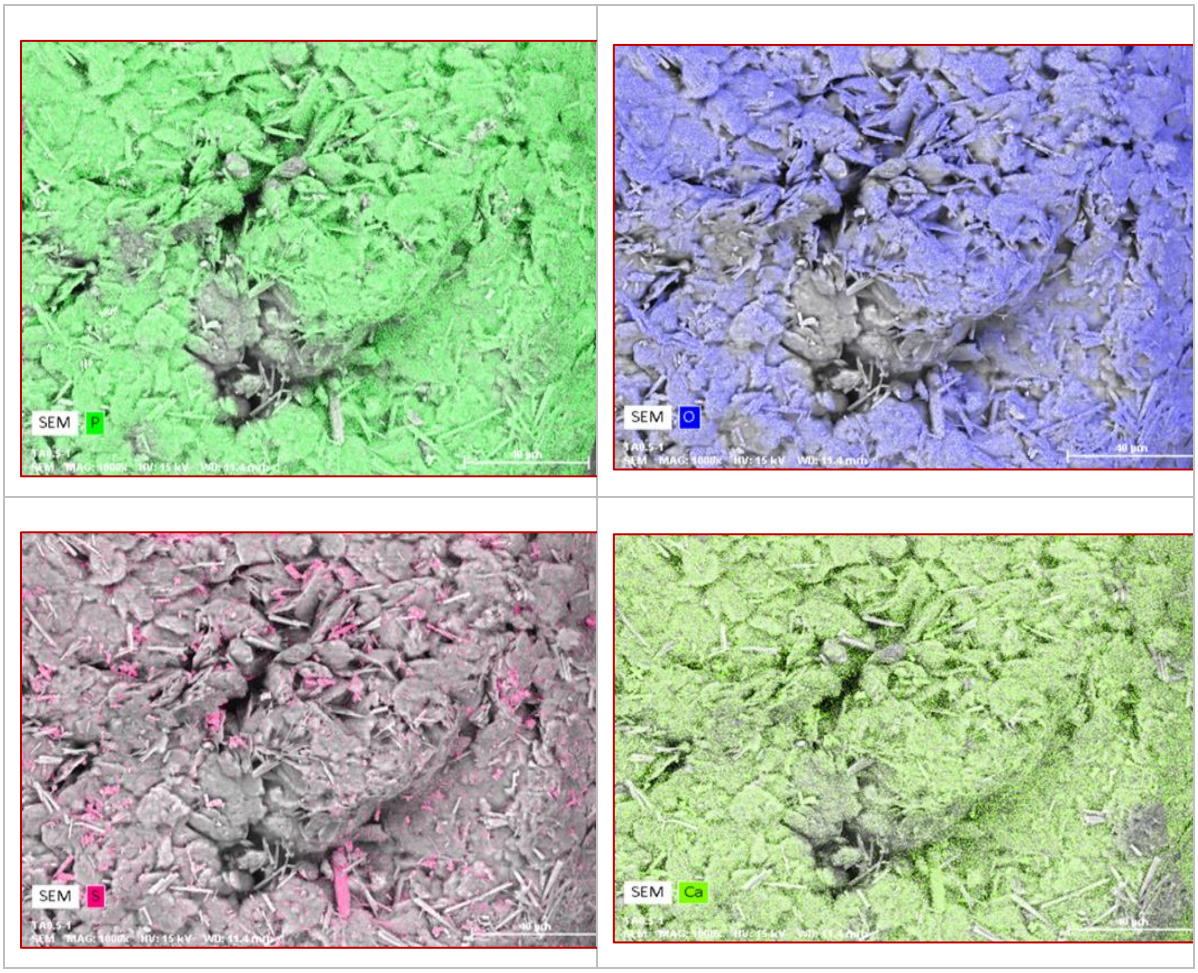


Figure 5-69 : Cartographie élémentaire de l'engrais TSP-S : vue détaillée

L’analyse de ces cartographies montre clairement que le soufre est bien distribué par rapport aux autres éléments de l’engrais TSP-S. Finalement, ce résultat montre la dispersion fine et uniforme des particules de soufre dans l’engrais phosphaté.

III.4 Résultats de la caractérisation physique de l’engrais TSP-S

III.4.1 Introduction

La caractérisation physique de l’engrais TSP-S est une étape très essentielle pour assurer leur qualité.

A notre tour, afin de valider la conformité de notre produit (TSP enrichi en soufre élémentaire) et son utilisation en toute sécurité, nous avons étudié ses propriétés physiques. En fait, cette étude est menée pour trois produits portant tous la même formulation de dispersion du soufre. Le tableau 5-36 ci-dessous, présente les caractéristiques des cas étudiés.

Tableau 5-36: La caractéristique de l’engrais pour une étude de la qualité physique

La situation	État de soufre élémentaire	La formulation d’additifs
1	Soufre micronisé	Sans additifs
2	Soufre micronisé	La formulation de dispersion
3	Soufre fondu	La formulation de dispersion

Par ailleurs, nous présenterons les résultats de quatre tests physiques utilisés dans ce travail : la granulométrie de l’engrais, le test de dépoussiérage, la résistance à l’écrasement des granules et la prise en masse.

III.4.2 Le test d'analyse granulométrique

La distribution granulométrique a été étudiée dans les trois cas d'un engrais TSP-S présentés auparavant. Un échantillon de l'engrais granulé est tamisé dans un appareil de tamisage à vibration. Ensuite les fractions retenues dans chaque tamis est pesée. Les tranches granulométriques sont déterminées par calcul selon la formule suivante :

$$\%\ \text{Tranche granulométrique} = \frac{\text{masse du refus} \times 100}{masse\ totale} \qquad (6)$$

La figure 5-70, présente les résultats de profil granulométrique des trois engrais TSP-S.

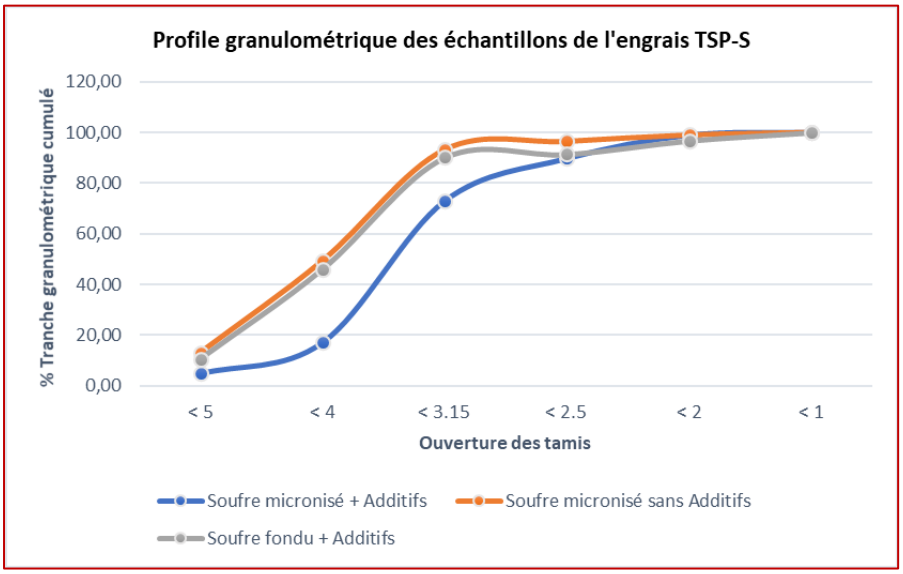


Figure 5-70 : Profil granulométrique de l'engrais TSP-S

Nous avons également le rendement en granulation pour les trois tranches granulométriques selon la formule suivante :

$$\text{Rdgranulation} = \left[\frac{\text{m}\,[4-3{,}15] + \text{m}\,[3{,}15-2{,}5]}{\text{m (totale)}}\right] * 100 \qquad (7)$$

Avec :

- m [4-3,15] : la masse de la tranche granulométrique [4-3,15]mm.

- m [3,15-2,5] : la masse de la tranche granulométrique [3,15-2,5]mm.
- m(totale) : la masse totale du produit passé à travers les tamis d'analyse granulométrique.

La figure 5-71, montre les résultats de rendement de granulation des trois tranches granulométriques.

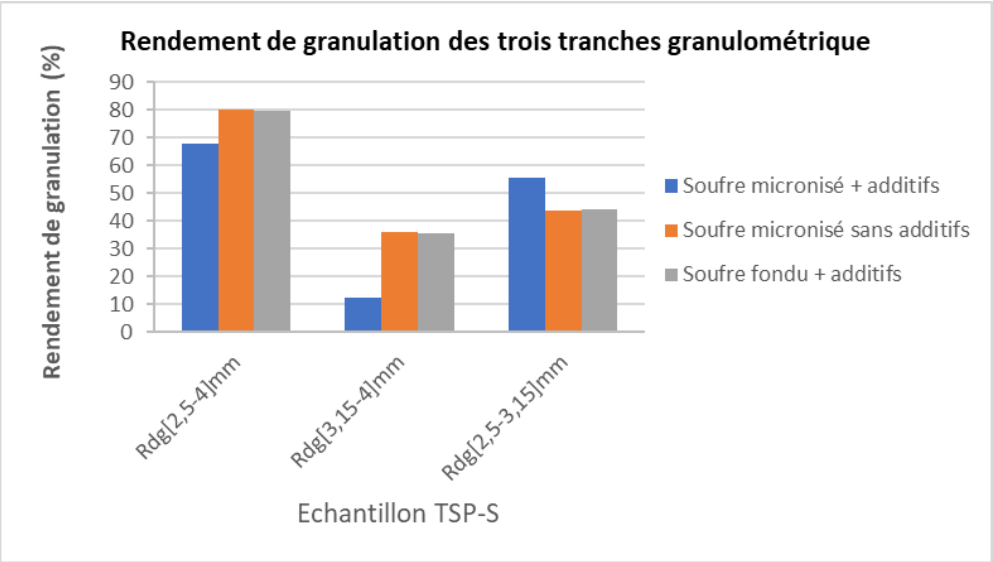


Figure 5-71 : Rendement de granulation de l'engrais TSP-S

Il ressort de l'analyse de la figure 5-70, que les distributions granulométriques de l'engrais TSP enrichi par du soufre micronisé sans additifs ou par du soufre fondu avec additifs, sont similaires. Par contre pour l'engrais TSP soufré avec du soufre micronisé avec ajout de dispersant, les distributions diffèrent des deux autres. La différence est plus marquée surtout au niveau de la tranche granulométrique : [3,15-4]mm. Ces résultats sont confirmés par le rendement de granulation au niveau de cette tranche granulométrique (figure 5-71). Toutefois, cette réduction est compensée par une augmentation du rendement en granulation au niveau de la tranche granulométrique [2,5-3,15]mm. Enfin, une réduction du rendement en granulation presque de 10% a été notée pour l'engrais TSP-S avec du soufre micronisé et avec application des additifs.

En revanche, nous notons pour l'engrais TSP enrichi avec du soufre fondu avec dispersant, qui fait l'objet de notre travail, un rendement en granulation de l'ordre de 80% pour la tranche granulométrique marchand ([2,5-4]).

III.4.3 Le test de dépoussiérage à lit fluidisé

Le test de poussière des engrais est effectué pour les trois engrais TSP-S cités précédemment. Les résultats sont montrés dans la figure 5-72 ci-dessous.

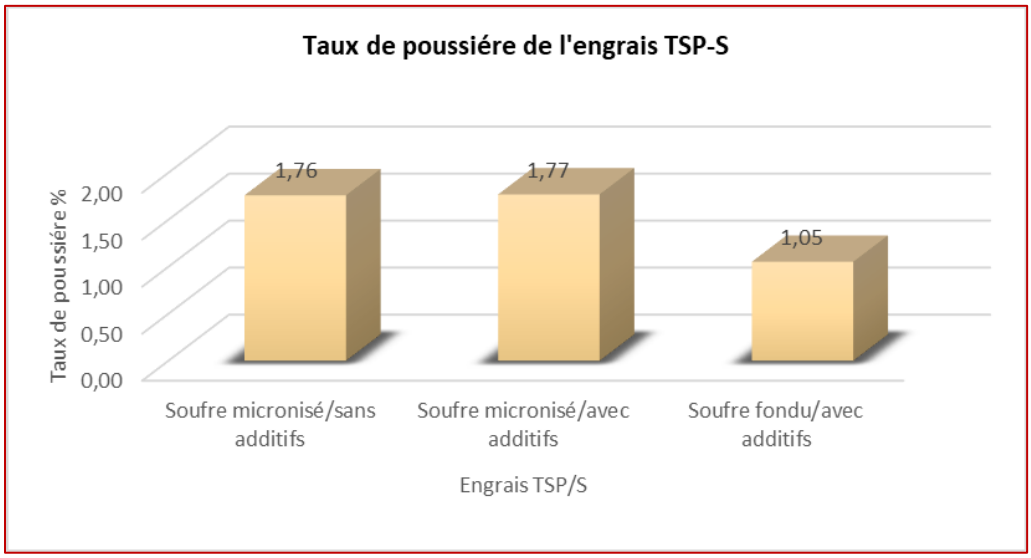


Figure 5-72 : Taux de poussière de l'engrais TSP-S

L'analyse des résultats du graphe de la figure 5-72, montre clairement que l'incorporation de soufre élémentaire à l'état micronisé dans l'engrais TSP avec ou sans dispersant augmente le taux de poussière. Cependant, une réduction de taux de poussière de 0,72% est obtenue dans le cas de l'utilisation de soufre fondu.

III.4.4 Le test de la résistance à l'écrasement

La dureté de trente granules d'engrais TSP-S, de granulométrie comprise entre 2,5 et 4mm, est mesurée pour les trois engrais précités. Les essais sont effectués pour deux tranches granulométriques [2,5-3,15] et [3,15-4]. La figure

5-73, présente les résultats de la dureté mesurée et établit pour la moyenne de 30 granules d'engrais en Kgf/granule.

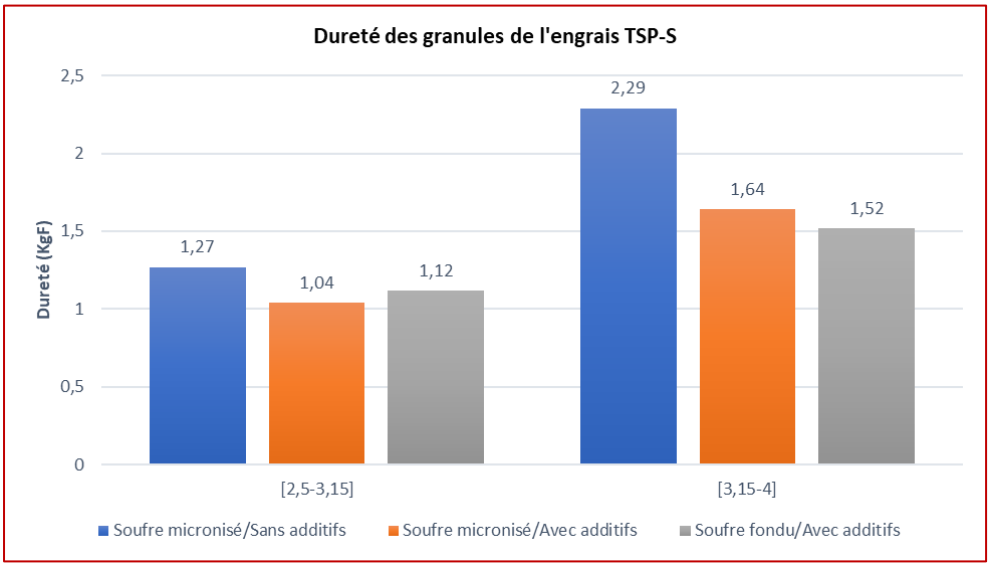


Figure 5-73 : La dureté moyenne des granules de l'engrais TSP-S

L'analyse de la figure de la dureté des granules de l'engrais TSP-S montre clairement, que le dispersant réduit la dureté des granulés d'engrais surtout au niveau de la tranche granulométrique [2,5-3,15]. Car la dureté des granules de l'engrais TSP enrichi en soufre micronisé sans dispersant est appréciable. Toutefois, une dureté d'engrais supérieur à 1,5 Kgf est acceptable, moyennant une certaine prudence dans toute manipulation.

III.4.5 Le test de la prise en masse

Il est connu que les engrais nécessitent un traitement particulier quand ils présentent un risque de la prise en masse. Ce traitement concerne le conditionnement physique de l'engrais par l'utilisation des produits anti mottant. A cet effet et afin de s'assurer de la fluidité nécessaire à la manipulation des grains d'engrais à notre main, nous avons effectué le test de la prise en masse.

La figure 5-74, montre les résultats de ce test pour les trois produits analysés.

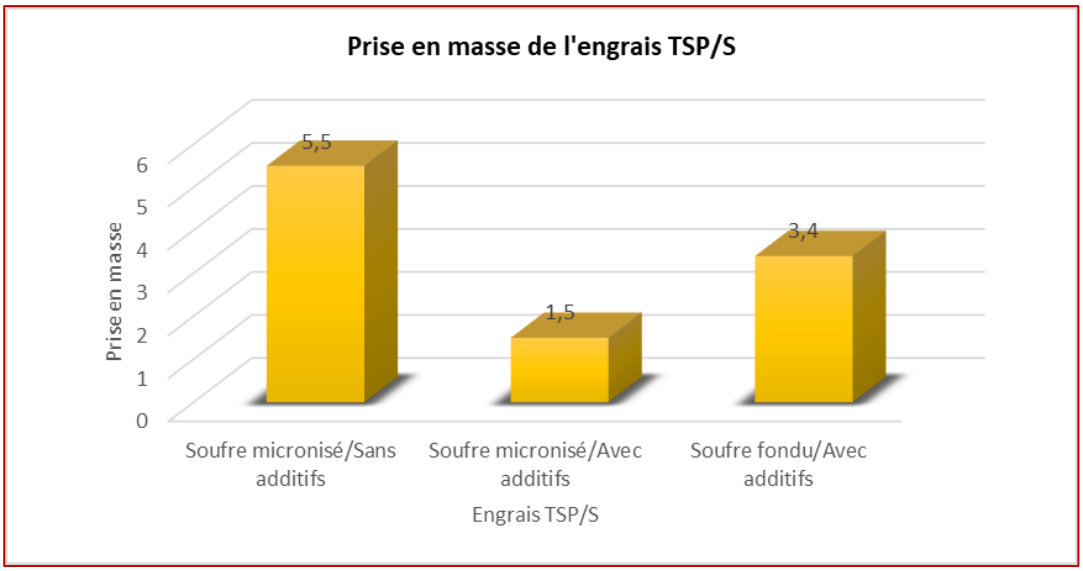


Figure 5-74 : La prise en masse de l'engrais TSP-S

Il ressort de la figure 5-74 que dans les trois cas analysés, il n'y pas de risque de la prise en masse. Ceci peut être expliqué par la composition de l'engrais. Car, il est connu que ce sont les engrais ammonitrates et les engrais NPK qui se prennent en masse.

Par ailleurs, il apparait que l'utilisation de dispersant a un effet notable (cas 2 et 3), car ils inhibent l'agglomération des particules d'engrais et réduisent, par la même occasion, la prise en masse.

IV. Conclusion

Dans ce travail, nous avons commencé notre investigation par l'évaluation de l'effet de cinq produits sur la dispersion du soufre élémentaire dans l'engrais triple superphosphate. Pour cela, nous avons utilisé un plan de mélange pour cinq constituants afin de formuler de nouveaux dispersants. Les résultats de cette étude ont montré seul trois constituants des cinq peuvent réduire la taille des particules de soufre dans l'engrais TSP.

Ensuite nous avons pu mettre au point plusieurs formules capables de mieux disperser le soufre élémentaire dans l'engrais TSP. Nous avons utilisé pour cela un plan de mélange à contraintes. En effet nous avons obtenu des

engrais TSP enrichi par des particules du soufre de taille en moyenne égale à 200 μm.

Nous nous sommes aussi, grâce à la microscopie électronique à balayage intéressés à la morphologie de l'engrais triple superphosphate enrichi en soufre. Grace à cette technique, nous avons pu déterminer la distribution de la taille des particules de soufre dans l'engrais TSP dans le cas de l'utilisation de la meilleure formulation de dispersion.

Enfin, les tests de contrôle de la qualité physique de l'engrais TSP-S ont été effectués. Les résultats des différentes caractérisations, montrent que l'ajout des dispersants à un effet significatif sur certaines propriétés physiques de l'engrais.

Nous avons remarqué de l'analyse granulométrique que l'ajout du dispersant réduit la granulométrie de l'engrais TSP enrichi du soufre micronisé pour la tranche marchande ([2,5-4]). Par contre, il n'a aucun effet sur la granulométrie de l'engrais enrichi par le soufre élémentaire fondu.

Quant au test de dépoussiérage, nous avons remarqué que l'engrais TSP enrichi par du soufre micronisé dégage plus de poussière même avec le dispersant. Cependant, dans le cas du TSP enrichi par le soufre élémentaire fondu, la poussière générée reste dans les normes en vigueur.

Pour le test de la résistance à l'écrasement, nous avons constaté que l'utilisation du dispersant réduit la dureté des granules enrichis aussi bien par du soufre micronisé que fondu.

Enfin, le test de la prise en masse effectué montre que le dispersant du soufre, mis au point dans le cadre de ce travail, peut être utilisé comme anti-mottant.

CONCLUSION GENERALE

Les engrais minéraux sont incontournables pour le développement agricole afin d'assurer la sécurité alimentaire de la population mondiale qui ne cessent d'augmenter d'année en année.

Notre défi dans ce projet était d'incorporer, homogènement, des particules du soufre élémentaire, de taille bien spécifique, dans l'engrais TSP.

Tout d'abord, nous avons procédé à l'évaluation de l'effet de dix paramètres sur la fabrication de l'engrais TSP enrichi en soufre. Quatre des dix paramètres ont révélé des effets significatifs sur la dispersion des particules du soufre dans l'engrais TSP. Ces paramètres sont : la teneur en soufre sous forme de H_2SO_4, le titre de P_2O_5 de l'acide phosphorique, l'origine d'additif dispersant et la teneur en soufre.

Ensuite, nous avons évalué, grâce à un plan de criblage pour les mélanges, l'effet de neuf tensioactifs de nature chimique différente sur le procédé de la dispersion du soufre dans l'engrais TSP. Cette étude nous a permis d'avoir une information très utile sur la nature des additifs capables de disperser le soufre dans la matrice phosphatée. Nous avons remarqué que les polyacrylamides à partir de certaines proportions augmentent la taille des particules du soufre et favorisent plutôt l'agglomération que la dispersion. Tandis que les sulfonâtes et les ethoxylates favorisent la diminution de la taille des particules du soufre. Nous avons, grâce à un plan de mélange à trois constituants, formulé plusieurs nouveaux dispersants du soufre élémentaire à base de : Triton ™ X-165, Zetag 8180 et Zetag 8868 FS. Nous avons ainsi, après traitement et validation statistiques des données de ce plan d'expérience, mis au point plusieurs dispersants du soufre élémentaire dans l'engrais TSP. Nous avons élaboré un engrais enrichi des particules du soufre d'une taille d'environ 1000µm.

La mise au point d'une méthode alternative, granulométrie laser, à la méthode basée que le Stéréomicroscope pour déterminer la taille des particules du soufre dans l'engrais TSP. En effet, la granulométrie laser est une méthode rapide fiable est largement utilisée dans la caractérisation des poudres.

Cependant pour les engrais enrichis il était nécessaire de le solubiliser sans endommager l'élément à analyser (dans notre cas le soufre) et l'extraire avant de l'analyser. Dans cette partie nous avons essayé de mettre au point un procédé de solubilisation et d'extraction des particules du soufre de l'engrais TSP enrichi. Nous avons constaté que, malgré toutes les précautions prises, une partie des particules du soufre (surtout les fines) est irrécupérable. Nous avons présenté quand même les travaux de ce chapitre, vue l'intérêt de cette méthode pour les futurs travaux dans ce domaine.

La caractérisation de la dispersion des particules du soufre a été effectuée par le microscope électronique à balayage. Les cartographies de cette analyse ont montré une dispersion parfaite des particules du soufre dans l'engrais TSP grâce à l'utilisation de certains dispersants préparés par formulation des quelques tensioactifs dans ce travail.

Le contrôle de la qualité physique des engrais est non sans importance aussi bien pour les producteurs que pour les utilisateurs. La qualité physique de l'engrais TSP enrichi en soufre élémentaire, préparé dans le cadre de ce travail, est contrôlée par les quatre importantes caractéristiques : la granulométrie, la résistance à l'écrasement, la poussière dégagée et la prise en masse. Là encore, les engrais TSP enrichis par du soufre élémentaire préparés en présence des dispersants misent au point dans ce travail était tous conformes aux spécificités exigées dans ce domaine.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] A. Jamal, Y. Moon, and M. Z. Abdin, "Sulphur-a general overview and interaction with nitrogen," *Aust. J. Crop Sci.*, vol. 4, pp. 523–529, 2010.

[2] S. S. Malhi, J. J. Schoenau, and C. A. Grant, "A review of sulphur fertilizer management for optimum yield and quality of canola in the Canadian Great Plains," *Can. J. Plant Sci.*, vol. 85, pp. 297–307, 2011.

[3] D.Dhiba, J.Maghnouj, and D.Msatef, "Procedé De Fabrication D'engrais Granulés à Base De Triple Superphosphate Enrichis En Soufre [Process For The Manufacture Of Granulated Fertilizers Based On Triple Superphosphate Enriched With Sulphur]. MA 25107NA." 2000.

[4] E. Pedersen, "Dispersible Sulphur Fertilizer Pellets. US 8814976 B2," 2014.

[5] C. P. Allais, K. J. Hutter, and R. A. G. Martinez, "Process For Preparing An Emulsion Of Elemental Sulphur Particles. US2015/0175492 A1." 2015.

[6] K. J. Hutter, I. C. James, and M. R. A. Garcia, "Process For The Manufacture Of Sulphur-Containing Compositions And Sulphur-Containing Fertilizer Compositions. WO 2013/098404 A1." 2013.

[7] J. B. M. Antens, M. R. A. Garcia, R. Lambert, J. T. O'brien, R. M. Johannes, and G. L. M. M. Verbist, "Sulphur-Containing fertilizers and process for the preparation thereof. WO2010086396A1." 2010.

[8] K. J. Hutter and M. R. A. Garcia, "Process For Preparing An Elemental Sulphur-Containing Fertilizer. EP 2429975 B1," 2010.

[9] J. W. Hofstee, *Physical Properties Of Fertilizer In Relation To Handling And Spreading*. 1993.

[10] "Les Engrais Et Leurs Applications: Précis à L'usage Des Agents De Vulgarisation Agricole; Quatriéme édition," FAO, IFA, IMPHOS, 2003.

[11] H. W. Scherer *et al.*, "Fertilizers," *Ullmann's Agrochemicals*, vol. 1. pp. 1–140, 2007.

[12] R. Gilmour, *Phosphoric Acid: Purification, Uses, Technology, and Economics*. Taylor & Francis Group, CRC Press, 2013.

[13] G. Kongshaug *et al.*, "Phosphate Fertilizers," *Ullmann's Encyclopedia of*

Industrial Chemistry. pp. 1–49, 2014.

[14] J. O. Nriagu, "Phosphate Minerals : Their Properties And General Modes Of Occurrence," in *Phosphate Minerals*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1984, pp. 1–136.

[15] F. Hellal, S. El-sayed, R. Zewainy, and A. Amer, "Importance Of Phosphate Rock Application For Sustaining Agricultural Production In Egypt," *Bull. Natl. Resarch Cent.*, vol. 43, pp. 1–11, 2019.

[16] R. Hakkou, M. Benzaazoua, and B. Bussière, "Valorization Of Phosphate Waste Rocks And Sludge From The Moroccan Phosphate Mines : Challenges And Perspectives," *Procedia Eng.*, vol. 138, pp. 110–118, 2016.

[17] L. Moughli, "Les engrais Minéraux Caractéristiques et Utilisations," *Bulletin mensuel d'information et de liaison du PNTTA Transfert de Technologie en Agriculture*, no. 72, pp. 1–4, 2000.

[18] K. Ashley, D. Cordell, and D. Mavinic, "A Brief History Of Phosphorus : From The Philosopher's Stone To Nutrient Recovery And Reuse," *Chemosphere*, vol. 84, pp. 737–746, 2011.

[19] F. Zapata, "Use Of Phosphate Rocks For Sustainable Agriculture," *FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin*, pp. 1–148, 2004.

[20] F. Plotegher and C. Ribeiro, "Characterization of Single Superphosphate Powders – a Study of Milling Effects on Solubilization Kinetics," *Mater. Res.*, vol. 19, pp. 98–105, 2016.

[21] J. F. Wilson, "Manufacture Of Triple Superphosphate. 2913330," 1959.

[22] A. Hakam, M. Khouloud, and Y. Zeroual, "Manufacturing Of Superphosphates SSP & TSP From Down Stream Phosphates," *Procedia Eng.*, vol. 46, pp. 154–158, 2012.

[23] A. Fourati *et al.*, "Process For Producing Triple Superphosphate (TSP) And Complex Fertilizers Which Are Granulated, With Reaction Devices, For Granulation-Drying, For Packaging The Product And For Treating The Waste. WO 2016/043673 A1," 2016.

[24] E. C. Houston, L. D. Yates, and R. L. Haunschild, "Diammonium Phosphate Fertilizer From Wet-Process Phosphoric Acid," *Agric. Food Chem.*, vol. 3, pp.

43–48, 1955.

[25] M. Gargouri, C. Chtara, P. Charrock, A. Nzihou, and H. El Feki, “Synthesis And Physicochemical Characterization Of Pure Diammonium Phosphate From Industrial Fertilizer,” *Ind. Eng. Chem. Res*, vol. 50, pp. 6580–6584, 2011.

[26] M. Gargouri, C. Chtara, P. Charrock, A. Nzihou, and H. El Feki, “Synthesis And Physicochemical Characterization Of Pure Monoammonium Phosphate (MAP) From Industrial Fertilizer,” *J. Chem. Chem. Eng.*, vol. 4, pp. 49–57, 2010.

[27] P. M. Huang, “Chapter 4 Chemistry Of Potassium In Soils,” in *Chemical processes in soils*, no. 8, 2005, pp. 227–292.

[28] H. W. Scherer, “Fertilizers And Fertilization,” *Encycl. Soils Environ.*, pp. 20–26, 2005.

[29] O. Kjohl, T. Obrestad, and H. Groland, “NPK Complex Fertilizer,” 1987.

[30] W. Andrzej, G. Henryk, K. Micha, and Kuropatnicki, “Method Of NPK And PK Fertilizers Production. EP 1770079 A1,” 2007.

[31] J. W. Hoogendonk and S. J. Lucassen, “Process For The Preparation Of A Granular NPK Fertilizers And Granular NPK Fertilizers Obtained By This Process. US 4398936,” 1983.

[32] T. Roach and G. Bame, “Environmentally-Frieldly High Potassium Content Liquid Fertilizers And Uses For The Fertilizer. US20160347675A1,” 2017.

[33] A. Anjjar, Y. Driouch, F. Benjelloun, H. A. Hmeid, and A. El Alami, “The Phosphate Series Of Benguerir (Maastrichtian - Ypresian , Morocco): Mineralogy And Mine Planning,” *J. Mater. Environ.Sci*, vol. 10, pp. 574–583, 2020.

[34] J. D. Edixhoven, J. Gupta, and H. G. Savenije, “Recent Revisions Of Phosphate Geoscientific Resources : Reassuring Or Misleading ? An In-Depth Literature Review Of Global Estimates Of Phosphate Rock Reserves And Resources,” *Earth syst. Dynam. Discuss*, vol. 4, pp. 1005–1034, 2013.

[35] T. P. Hignett, “Physical And Chemical Properties Of Fertilizers And Methods For Their Determination,” *Fertil. Man.*, vol. 15, pp. 284–316, 1985.

[36] A. Fairbairn, H. Michelson, B. Ellison, A. Maertens, and V. Manyong, “Unobservable Quality, Information And Mineral Fertilizer Demand,” 2017.

[37] C. Benoit *et al.*, *Guide D'optimisation De L'Epandage Des Engrais Minéraux Solides: Conseils Pour Des Pratiques Respectueuses De L'environnement. Comifer Groupe Epandage*, Esma Boukr. 2010.

[38] K. Dieter-kissling, H. Marschall, and D. Bothe, "Direct Numerical Simulation Of Droplet Formation Processes Under The Influence Of Soluble Surfactant Mixtures," *Comput. Fluids*, vol. 113, pp. 93–105, 2015.

[39] K. Holmberg, J. Bo, B. Kronberg, and B. Lindman, *Surfactant And Polymers In Aqueous Solution*. 2002.

[40] C. Larpent, "Tensioactifs," *Tech. d'ingénieur*, vol. K 342, pp. 1–15, 1995.

[41] N. Noiret and T. Benvegnu, "Tensioactifs A Base De Substances Renouvelables," *Actual. Chim.*, pp. 70–75, 2002.

[42] Jean Louis Salager, *Surfactants Types And Uses*, vol. 2. 2002.

[43] M. Y. Pletnev, "Chemistry Of Surfactants," *Stud. Interface Sci.*, vol. 13, pp. 1–97, 2001.

[44] U. Zoller, M. J. Schick, and A. T. Hubbard, *Handbook of Detergents Part E: Applications; Surfactant Science Series*. 2009.

[45] K. M. Chen and C. C. Tsai, "Synthesis And Surface Activity Of Maleic Anhydride-Polyethylene GlycoI-Phthalic Anhydride Polymeric Surfactants," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 65, pp. 1346–1349, 1988.

[46] B. Naseem and I. Arif, "Effect Of Colloidal Solutions Of Ionic Surfactants On Interactions Between Fertilizer And Salts In Saline Soil At Different Temperatures: A Thermo-Acoustic Study," *J. Mol. Liq.*, vol. 271, pp. 452–471, 2018.

[47] Z. Li, "Use Of Surfactant-Modified Zeolite As Fertilizer Carriers To Control Nitrate Release," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 61, pp. 181–188, 2003.

[48] B. I. Elzaki and Y. J. Zhang, "Coating Methods For Surface Modification Of Modification Of Ammonium Nitrate : A Mini-Review," *Materials (Basel).*, vol. 9, pp. 1–8, 2016.

[49] K. d. Jacob, "Fertilizer Production And Technology," *Adv. Agron.*, pp. 233–332, 1959.

[50] E. J. Fox, H. E. Batson, and V. Breen, "Surfactants In Fertilizers: Use Of Surface

Active Agents In Phosphate Rock Acidulation," *Agric. Food Chem.*, vol. 2, pp. 618–623, 1954.

[51] S. Turganbay, S. B. Aidarova, N. E. Bekturganova, G. K. Alimbekova, K. B. Musabekov, and S. S. Kumargalieva, "Surface-Modification Of Sulfur Nanoparticles With Surfactants And Application In Agriculture," *Adv. Mater. Res.*, vol. 786, pp. 475–479, 2013.

[52] C. Rondel, "Synthèses Et Propriétés De Mélanges De Nouvelles Molécules Polyfonctionnelles Lipopeptidiques Tensioactives," Thése de l'université de Toulouse, 2009.

[53] A. LAPLACE, "Complexation Et Micellisation D'une Molecule Cage Tensioactive; Thése de doctorat de l'université de Versailles Saint-Quentin-En-Yvelins," 1999.

[54] H. LU, "Contribution A L'étude Des Relations Structure-Propriétés De Molécules Amphiphiles A Téte Sucre; thése de doctorat Université de Technologie Compiègne," 2016.

[55] W. G. Kalb and B. R. Curry, "Determination Of Surface Area By Surfactant Adsorption In Aqueous Suspension-I. Dodecylamine Hydrochloride," *Clays Clay Miner.*, vol. 17, pp. 47–57, 1969.

[56] B. Derjaguin and L. Landau, "Theory Of The Stability Of Strongly Charged Lyophobic Sols And Of The Adhesion Of Strongly Charged Particles In Solutions Of Electrolytes," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 43, pp. 30–59, 1993.

[57] J. H. Adair, E. Suvaci, and J. Sindel, "Surface And Colloid Chemistry," *Encycl. Mater. Sci. Technol.*, pp. 1–10, 2001.

[58] H. Ohshima, "Chapter 1 - Interaction Of Colloidal Particles," *Colloid Interface Sci. Pharm. Res. Dev.*, pp. 1–28, 2014.

[59] S. B. Hall, J. R. Duffield, and D. R. Williams, "A Reassessment Of The Applicability Of The DLVO Theory As An Explanation For The Schulze-Hardy Rule For Colloid Aggregation," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 143, pp. 411–415, 1991.

[60] Q. Ran, P. Somasundaran, C. Miao, J. Liu, S. Wu, and J. Shen, "Effect Of The Length Of The Side Chains Of Comb-Like Copolymer Dispersants On

Dispersion And Rheological Properties Of Concentrated Cement Suspensions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 336, pp. 624–633, 2009.

[61] J. Liu, Q. Ran, C. Miao, and M. Qiao, "Effects Of Grafting Densities Of Comb-Like Copolymer On The Dispersion Properties Of Concentrated Cement Suspensions," *Mater. Trans.*, vol. 53, pp. 553–558, 2012.

[62] S. F. Burlatsky *et al.*, "Surface Tension Model For Surfactant Solutions At The Critical Micelle Concentration," *J Colloid Interface Sci.*, vol. 393, pp. 151–160, 2013.

[63] A. Le Hir, J.-C. Chaumeil, and D. Brossard, *Pharmacie Galénique: Bonnes Pratiques De Fabrication Des Médicaments; 9 Edition*. 2009.

[64] A. Bhattarai, "The Solution Behaviour Of A Surfactant In Mixed Solvent Media," *Sonsik J.*, vol. 4, pp. 52–58, 2014.

[65] P. Mukerjee and K. S. Mysels, *Critical Micelle Concentrations Of Aqueous Surfactant Systems*. 1971.

[66] A. Gadhave, "Determination Of Hydrophilic-Lipophilic Balance Value," *Int. J. Sci. Res.*, vol. 3, pp. 573–575, 2014.

[67] *The HLB System A Time Saving Guide To Emulsifier Selection*, ICI Americ. 1980.

[68] Y. Barakat, T. S. Gendy, and V. Ibrahim, "Surfactants With Natural Hydrophobic Tails HLB-CMC Relationship Of Polyoxyethylenated Cholesterol," *Aust. J. Basic Appl. Sci.*, vol. 2, pp. 372–380, 2008.

[69] M. E. Nimni, B. Han, and F. Cordoba, "Are We Getting Enough Sulfur In Our Diet ?," *Nutr. Metab.*, vol. 4, pp. 1–12, 2007.

[70] V. R. Murthy and H. T. Hall, "The Origin And Chemical Composition Of The Earth's Core," *Phys. Earth Planet. Inter.*, vol. 6, pp. 123–130, 1972.

[71] J. S. Kanwar and M. S. Mudahar, *Fertilizer Sulfur And Food Production*. Kluwer Academic Publishers Group, 1986.

[72] Y. M. Le Nindre and C. Desteucq, "Mémento Roche Et Minéraux Industriels; Soufre," 1992.

[73] A. Janes, "Rubrique 1523 : Soufre Fabrication Industrielle, Fusion Et Distillation, Emploi Et Stockage," 2003.

[74] J. Wagenfeld, K. Al-ali, S. Almheiri, A. F. Slavens, and N. Calvet, “Sustainable Applications Utilizing Sulfur, A By-Product From Oil And Gas Industry : A State-of-the-art,” *Waste Manag.*, vol. 95, pp. 78–89, 2019.

[75] P. D. Patil, V. G. Gude, H. K. Reddy, T. Muppaneni, and S. Deng, “Biodiesel Production From Waste Cooking Oil Using Sulfuric Acid And Microwave Irradiation Processes,” *J. Environ. Prot. (Irvine,. Calif).*, vol. 3, pp. 107–113, 2012.

[76] G. Kutney, “Chapter 2: The Sulfur Age,” in *Sulfur (Second Edition) History, Technology, Applications & Industry*, 2013, pp. 5–41.

[77] W. G. I. Davenport and M. J. King, *Sulfuric Acid Manufacture*. 2005.

[78] D. Thomey, L. De Oliveira, J. Sack, M. Roeb, and C. Sattler, “Development And Test Of A Solar Reactor For Decomposition Of Sulphuric Acid In Thermochemical Hydrogen Production,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 16615–16622, 2012.

[79] M. Roeb *et al.*, “Sulphur Based Thermochemical Cycles : Development And Assessment Of Key Components Of The Process,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 6197–6204, 2013.

[80] M. Wainwright, “Sulfur Oxidation In soils,” *Adv. Agron.*, vol. 37, pp. 349–396, 1984.

[81] A. R. Lucheta and M. R. Lambais, “Revisão De literatura; Sulfur In Agriculture,” *R. Bras. Ci. Solo*, vol. 36, pp. 1369–1379, 2012.

[82] W. Matamwa, G. Blair, C. Guppy, and I. Yunusa, “Plant Availability Of Sulfur Added To Finished Fertilizers,” *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, vol. 49, pp. 433–443, 2018.

[83] A. R. Till, *Sulphur And Sustainable Agriculture*. International Fertilizer Industry Association, 2010.

[84] J. J. Germida and H. H. Janzen, “Factors Affecting The Oxidation Of Elemental Sulfur In Soils,” *Fertil. Reserach*, vol. 35, pp. 101–114, 1993.

[85] C. C. Boswell and D. K. Friesen, “Elemental Sulfur Fertilizers And Their Use On Crops And Pastures,” *Fertil. Reserach*, vol. 35, pp. 127–149, 1993.

[86] L. Zuzhang, L. Guangrong, Y. Fusheng, T. Xiangan, and G. Blair, “Effect Of

Sources Of Sulphur On Yield And Disease Incidence In Crops In Jiangxi Province, China," *19th World Congr. Soil Sci. Soil Solut. a Chang. World*, pp. 1–6, 2010.

[87] D. Wacey, N. Noffke, J. Cliff, M. E. Barley, and J. Farquhar, "Micro-scale Quadruple Sulfur Isotope Analysis Of Pyrite From The 3480 Ma Dresser Formation : New Insights Into Sulfur Cycling On The Early Earth," *Precambrian Res.*, vol. 258, pp. 24–35, 2015.

[88] I. Suzuki, "Oxidation Of Inorganic Sulfur Compounds : Chemical And Enzymatic Reactions," *Can. J. Microbiol*, vol. 105, pp. 97–105, 1999.

[89] K. K. Jena and S. M. Alhassan, "Melt Processed Elemental Sulfur Reinforced Polyethylene Composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 43060, pp. 1–14, 2016.

[90] I. A. Samborska *et al.*, "Can Just One-Second Measurement Of Chlorophyll A Fluorescence Be Used To Predict Sulphur Deficiency In Radish (Raphanus Sativus L . Sativus) Plants ?," *Curr. Plant Biol.*, vol. 19, pp. 1–11, 2019.

[91] L. Ercoli, L. Lulli, I. Arduini, M. Mariotti, and A. Masoni, "Durum Wheat Grain Yield And Quality As Affected By S Rate Under Mediterranean Conditions," *Eur. J. Agron.*, vol. 35, pp. 63–70, 2011.

[92] F. J. Zhao, M. J. Hawkesford, and S. P. Mcgrath, "Sulphur Assimilation And Effects On Yield And Quality Of Wheat," *J. Cereal Sci.*, vol. 30, pp. 1–17, 1999.

[93] C. W. Wrigley, D. L. D. U. Cros, J. G. Fullingtont, and D. D. Kasarda, "Changes In Polypeptide Composition And Grain Quality Due To Sulfur Deficiency In Wheat," *J. Cereal Sci.*, vol. 2, pp. 15–24, 1984.

[94] M. J. Hawkesford, "Plant Responses To Sulphur Deficiency And The Genetic Manipulation Of Sulphate Transporters To Improve S-utilization Efficiency," *J. Exp. Bot.*, vol. 51, pp. 131–138, 2000.

[95] S. M. Cilbert, D. T. Clarkson, M. Cambridge, H. Lambers, and M. Hawkesford, "SO42- Deprivation Has An Early Effect On The Content Of Ribulose-1,5-Bisphosphate Carboxylase/Oxygenase And Photosynthesis In Young Leaves Of Wheat," *Plant Physiol*, vol. 115, pp. 1231–1239, 1997.

[96] W. Dijkshoorn and A. L. Van Wijk, "The Sulphur Requirements Of Plants As Evidenced By The Sulphur-Nitrogen Ratio In The Organic Matter A Review Of

Published Data," *Plant Soil*, vol. 26, pp. 129–157, 1967.

[97] E. Schnug and S. Haneklaus, "Sulphur Deficiency Symptoms In Oilseed Rape (Brassica Napus L .)- The Aesthetics Of Starvation," *Phyton (B. Aires).*, vol. 45, pp. 79–95, 2005.

[98] R. G. Chaudhuri and S. Paria, "Synthesis Of Sulfur Nanoparticles In Aqueous Surfactant Solutions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 343, pp. 439–446, 2010.

[99] M. Suleiman, A. Al Ali, A. Hussein, B. Hammouti, T. B. Hadda, and I. Warad, "Sulfur Nanoparticles : Synthesis, Characterizations And Their Applications," *J. Mater. Environ.Sci*, vol. 4, pp. 1029–1033, 2013.

[100] Y. Hou *et al.*, "Atomically Dispersed Nickel–Nitrogen–Sulfur Species Anchored On Porous Carbon Nanosheets For Efficient Water Oxidation," *Nat. Commun.*, vol. 10, pp. 1–9, 2019.

[101] X. Li and X. Sun, "Interface Design And Development Of Coating Materials In Lithium –Sulfur Batteries," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 1801323, pp. 1–21, 2018.

[102] H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, J. T. Robinson, Y. Li, and A. Jackson, "Graphene-Wrapped Sulfur Particles As A Rechargeable Lithium-Sulfur Battery Cathode Material With High Capacity And Cycling Stability," *Nano Lett.*, vol. 11, pp. 2644–2647, 2011.

[103] S. Evers and L. F. Nazar, "Graphene-Enveloped Sulfur In A One Pot Reaction: A Cathode With Good Coulombic Efficiency And High Practical Sulfur Content," *Chem. Commun.*, vol. 48, pp. 1233–1235, 2012.

[104] S. Evers and L. F. Nazar, "New Approaches For High Enregy Density Lithium-Sulfur Battery Cathodes," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, pp. 1135–1143, 2013.

[105] S. Cheon, J. Cho, K. Ko, and C. Kwon, "Structural Factors Of Sulfur Cathodes With Poly(Ethylene Oxide) Binder For Performance Of Rechargeable Lithium Sulfur Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, pp. 1437–1441, 2002.

[106] X. Hong *et al.*, "On The Dispersion Of Lithium-Sulfur Battery Cathode Materials Effected By Electrostatic And Stereo-Chemical Factors Of Binders," *J. Power Sources*, vol. 324, pp. 455–461, 2016.

[107] W. Wang *et al.*, "Comparative Study Of Water-Based LA133 And CMC/SBR Binders For Sulfur Cathode In Advanced Lithium-Sulfur Batteries," *J. Phys.*

Chem. C, vol. 123, pp. 250–257, 2019.

[108] J. J. Griebel, R. S.Glass, K. Char, and J. Pyun, "Polymerization With Elemental Sulfur: A Novel Route To High Sulfur Content Polymers For Sustainability, Energy And Defense," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 58, pp. 90–125, 2016.

[109] R. G. Chaudhuri and S. Paria, "Growth Kinetics Of Sulfur Nanoparticles In Aqueous Surfactant Solutions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 354, pp. 563–569, 2011.

[110] M. Porter, R. Rawi, and S. A. Rahim, "Chemistry Of The Latex Prevulcanisation Process. Part 1. Migration Of Reactants From The Solid Phase Into Rubber Particles," *J.nat.Rubb.res*, vol. 7, pp. 85–101, 1992.

[111] H. Lim Mei and C. Ng, "Solubility Of Rubber Additivies In Latex Films," *9th International Rubber Glove Conference & Exhibition*. pp. 1–11, 2018.

[112] N. M. Claramma, "Studies On Prevulcanization Of Rubber Latex With Special Reference To Influence Of Storage And After Treatments On Properties Of Films," 1997.

[113] N. J. Morrison and M. Porter, "Temperature Effects On The Stability Of Intermediates And Crosslinks In Sulfur Vulcanization," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 57, pp. 63–85, 1984.

[114] N. M. Claramma and N. M. Mathew, "Effect Of Temperature On Sulfur Prevulcanization," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 65, pp. 1913–1920, 1997.

[115] C. A. Ruslimie, M. Y. Norhanifah, F. Rubaizah, and M. Asrul, "Effect Of Prevulcanisation Time On The Latex Particles , Surface Morphology And Strength Of Epoxidised Natural Rubber Films," in *3rd international Conference on Chemical, Agricultural and Medical Sciences*, 2015, pp. 64–69.

[116] Y. Ikeda, "Understanding Network Control By Vulcanization For Sulfur Cross-Linked Natural Rubber (NR)," in *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber*, 2014, pp. 119–134.

[117] P. Ghosh, S. Katare, P. Patkar, J. M. Caruthers, and V. Venkatasubramanian, "Sulfur Vulcanization Of Natural Rubber For Benzothiazole Accelerated Formulations : From Reaction Mechanisms To A Rational Kinetic Model," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 76, pp. 592–693, 2003.

[118] S. H. Sheikh and A. Ansarifar, “Novel Sulphur-Cure Systems For Tires,” *Tire Technology International*, pp. 84–87, 2016.

[119] B. Hazeltine, “Chapter 7-Household Technologies,” in *Field Guide to Appropriate Technology*, 2003, pp. 665–729.

[120] B. Rodgers and W. Waddell, “The Science Of Rubber Compounding,” in *Science and Technology of Rubber, Third Edition*, 2005, pp. 401–454.

[121] M. Feng, B. Tang, S. H. Liang, X. Jiang, C. Process, and G. Hospital, “Sulfur Containing Scaffolds In Drugs: Synthesis And Application In Medicinal Chemistry,” *Curr Top Med Chem*, vol. 16, pp. 1200–1216, 2016.

[122] E. A. Ilardi, E. Vitaku, and J. T. Njardarson, “Data-Mining For Sulfur And Fluorine: An Evaluation Of Pharmaceuticals To Reveal Opportunities For Drug Design And Discovery,” *J. Med. Chem.*, vol. 57, pp. 2832–2842, 2013.

[123] M. R. A. Garcia and K. J. Hutter, “Process For Preparing An Elemental Sulphur-Containing Fertilizer. WO 2010/058038.” 2010.

[124] S. H. Chien, L. A. Teixeira, H. Cantarella, G. W. Rehm, C. A. Grant, and M. M. Gearhart, “Agronomic Effectiveness Of Granular Nitrogen/Phosphorus Fertilizers Containing Elemental Sulfur With And Without Ammonium Sulfate: A Review,” *Agron. J.*, vol. 108, pp. 1203–1213, 2016.

[125] D. K. Friesen, “Influence Of Co-Granulated Nutrients A Granule Size On Plant Responses To Elemental Sulfur In Compound Fertilizers,” *Nutr. Cycl. Agroecosystems*, vol. 46, pp. 81–90, 1996.

[126] A. Janssen, A. de Keizer, A. van Aelst, R. Fokkink, H. Yangling, and G. Lettinga, “Surface Characteristics And Aggregation Of Microbiologically Produced Sulphur Particles In Relation To The Process Conditions,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 6, pp. 115–129, 1996.

[127] R. Tichy, “Possibilities For Using Biologically-Produced Sulphur For Cultivation Of Thiobacilli With Respect To Bioleaching Processes,” *Bioresour. Technol.*, vol. 48, pp. 221–227, 1994.

[128] R. Steudel and G. Holdt, “Solubilization Of Elemental Sulfur In Water By Cationic And Anionic Surfactants,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 27, pp. 1358–1359, 1988.

[129] A. A. Garcia and G. K. Druschel, “Elemental Sulfur Coarsening Kinetics,” *Geochem. Trans.*, vol. 15, pp. 1–11, 2014.

[130] P. Li and A. C. Caldwell, “The Oxidation Of Elemental Sulfur In Soil,” *Soil Sci. Soc. Amer. Proc*, vol. 30, pp. 370–372, 1966.

[131] J. G. Lipman, H. C. Mclean, and H. C. Lint, “Sulfur Oxidation In Soils And Its Effect On The Availability Of Mineral Phosphates,” *Soil Sci.*, vol. 2, pp. 499–538, 1916.

[132] M. A. Tabatabai, “Chapter 3 Chemistry Of Sulfur In Soils,” in *Chemical processes in soils*, no. 8, 2005, pp. 193–226.

[133] D. L. Bouranis, D. Gasparatos, B. Zechmann, L. D. Bouranis, and S. N. Chorianopoulou, “The Effect Of Granular Commercial Fertilizers Containing Elemental Sulfur On Wheat Yield Under Mediterranean Conditions,” *Plants*, vol. 8, pp. 1–15, 2018.

[134] L. L. Somani and K. L. Totawat, “Mined And Industrial Waste Products Capable Of Generating Gypsum In Soil,” in *Handbook of Soil Conditioners*, 1998, pp. 257–291.

[135] S. H. Chien, L. I. Prochnow, and H. Cantarella, “Recent Developments Of Fertilizer Production And Use To Improve Nutrient Efficiency And Minimize Environmental Impacts,” *Adv. Agron.*, vol. 102, pp. 267–322, 2009.

[136] H. H. Janzen and J. R. Bettany, “Oxidation Of Elemental Sulfur Under Field Conditions In Central Saskatchewan,” *Can. J. Soil*, vol. 618, pp. 609–618, 1987.

[137] S. Li, B. Lin, and W. Zhou, “Effects Of Previous Elemental Sulfur Applications On Oxidation Of Additional Applied Elemental Sulfur In Soils,” *Biol Fertil Soils*, vol. 42, pp. 146–152, 2005.

[138] G. Wen, J. J. Schoenau, T. Yamamoto, and M. Inoue, “A Model Of Oxidation Of An Elemental Sulfur Fertilizers In Soils,” *Soil Sci.*, vol. 166, pp. 607–613, 2001.

[139] Y. M. Nor and M. A. Tabatabai, “Oxidation Of Elemental Sulfur In Soils,” *Soil Sci. Soc. Am. J*, vol. 41, pp. 736–741, 1977.

[140] H. H. Janzen and J. R. Bettany, “The Effect Of Temperature And Water Potential On Sulfur Oxidation In Soils,” *Soil Sci.*, vol. 144, pp. 81–89, 1987.

[141] C. Zhao, F. Degryse, V. Gupta, and M. J. Mclaughlin, “Elemental Sulfur Oxidation In Australian Cropping Soils,” *Soil Sci. Soc. Am. J*, vol. 79, pp. 89–96, 2015.

[142] W. Nevell and M. Wainwright, “Influence Of Soil Moisture On Sulphur Oxidation In Brown Earth Soils Exposed To Atmospheric Pollution,” *Biol. Fertil.*, vol. 5, pp. 209–214, 1987.

[143] J. H. Watkinson and G. J. Blair, “Modelling The Oxidation Of Elemental Sulfur In soils,” *Fertil. Reserach*, vol. 35, pp. 115–126, 1993.

[144] S. H. Chien, M. M. Gearhart, and S. Villagarcı, “Comparison Of Ammonium Sulfate With Other Nitrogen And Sulfur Fertilizers In Increasing Crop Production And Minimizing Environmental Impact : A Review,” *Soil Sci.*, vol. 176, pp. 327–335, 2011.

[145] J. H. Wtkinson and A. Lee, “Kinetics Of Field Oxidation Of Elemental Sulfur In New Zealand Pastoral Soils And The Effects Of Soil Temperature And Moisture,” *Fertil. Reserach*, vol. 37, pp. 59–68, 1994.

[146] C. J. McKenzie and H. M. McTigue, “Prevention of Sulphur Fires and Explosions,” Wellington New Zealand, 1992.

[147] A. J. Metson, “Sulphur In New Zealand Soils,” *N. Z. J. Agric. Res.*, vol. 22, pp. 95–114, 1979.

[148] D. I. Gregory, “Cost Effective Alternative S Supply For Indonesia,” in *Sulfur Fertilizer Policy for Lowland and Upland Rice Cropping Systems in Indonesia*, 1990, pp. 125–137.

[149] H. H. Janzen and J. R. Bettany, “Release Of Available Sulfur From Fertilizers,” *Can. J. Soil Sci*, vol. 66, pp. 91–103, 1986.

[150] J. H. Watkinson, “Measurement Of The Oxidation Rate Of Elemental Sulfur In Soil,” *Aust. Soil Res*, vol. 27, pp. 365–375, 1989.

[151] N.Chaouqi, M. El Gharous, and M. Bouzziri, “The Improvement Of TSP Fertilizer Production And Quality,” *bioRxiv*, pp. 1–12, 2017.

[152] N. Chaouqi, M. Bouzziri, M. El Gharous, and S. Ben-Baadi, “Étude Des Différents Points Pour Assurer La Production De La Qualité De L’engrais TSP Selon Le Procédé Saint-Gobain Et Selon Les Exigences AFCOME,” 2017.

[153] A. Fourati *et al.*, “Process For Producing Triple Superphosphate(TSP) And Complex Fertilizers Whitch Are Granulated, With Reaction Devices, For Granulation-Drying, For Packaging The Product And For Treating The Waste (Siape/GCT- Second Genaration). WO 2016/043673 A1,” 2016.

[154] Y. Boudiaf, “Etude De L’influence Des Paramètres Physicochimiques Du Liquide De Mouillage Sur Le Procédé De Granulation Par Voie Humide,” 2018.

[155] A. A. Adetayo, J. D. Litster, and M. Desai, “The Effect Of Process Parameters On Drum Granulation Of Fertilizers With Broad Size Distributions,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 48, pp. 3951–3961, 1993.

[156] H. Kiiski and H. Dittmar, “Fertilizers, 4. Granulation,” *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. pp. 1–32, 2015.

[157] F. Paulo and L. Santos, “Design Of Experiments For Microencapsulation Applications : A Review,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 77, pp. 1327–1340, 2017.

[158] D. D. Frey, F. Engelhardt, and E. M. Greitzer, “A Role For ‘“ One-Factor-At-A-Time ”’ Experimentation In Parameter Design,” *Res. Eng. Des.*, vol. 14, pp. 65–74, 2003.

[159] A. A. Kharia and A. K. Singhai, “Screening Of Most Effective Variables For Development Of Gastroretentive Mucoadhesive Nanoparticles By Taguchi Design,” *ISRN Nanomater.*, vol. 2013, pp. 1–8, 2013.

[160] L. Vera Candioti, M. M. De Zan, M. S. Cámara, and H. C. Goicoechea, “Experimental Design And Multiple Response Optimization. Using The Desirability Function In Analytical Methods Development,” *Talanta*, vol. 124, pp. 123–138, 2014.

[161] D. D. Frey and H. Wang, “Adaptive One-Factor-At-A-Time Experimentation And Expected Value Of Improvement,” *Technometrics*, vol. 48, pp. 418–431, 2006.

[162] G. Hanrahan and K. Lu, “Application Of Factorial And Response Surface Methodology In Modern Experimental Design And Optimization,” *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 36, pp. 141–151, 2006.

[163] X. Du, Z. Zhang, C. Zhang, and D. Fu, “Definitive Screening Design Applied To Electrochemical Degradation Of Chromotrope 2R With BDD Anodes,”

Chemosphere, vol. 171, pp. 362–369, 2017.

[164] F. Rispoli and V. Shah, "A New Efficient Mixture Screening Design For Optimization Of Media," *Biotechnol. Prog*, vol. 25, pp. 980–985, 2009.

[165] G. Jacques, "Plans D'expériences," *Tech. l'Ingénieur*, vol. P 230 V2, pp. 1–26, 1997.

[166] R. L. Plackett and J. P. Burman, "The Design Of Optimum Multifactorial Experiments," *Biometrika*, vol. 33, pp. 305–325, 1946.

[167] D. Mathieu and R. Phan-tan-luu, "Planification D'expériences En Formulation : Criblage," *Tech. l'ingenieur*, vol. J 2240, pp. 1–13, 2000.

[168] H. Zouhair, M. B. Jouti, A. EL Agri, M. EL Asri, A. Boulahna, and A. Meliani, "Modeling And Optimization Of Water Recovery The Sludge From Beneficiation Process Of Phosphate Ore Using Experimental Design Methodology," *J.Mater.Environ.Sci*, vol. 2508, pp. 1318–1323, 2018.

[169] J. Ano, A. Stéphane, Y. Augustin, K. Adouby, and P. Drogui, "Electrochemical Removal Of Phosphate From Synthetic Effluent : A Comparative Study Between Iron And Aluminum By Using Experimental Design Methodology," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 129, pp. 184–195, 2019.

[170] H. Tounsadi *et al.*, "Highly Efficient Activated Carbon From Glebionis Coronaria L. Biomass: Optimization Of Preparation Conditions And Heavy Metals Removal Using Experimental Design Approach," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, pp. 4549–4564, 2016.

[171] N. Mohamad, A. Shaaban, M. Fairuz, and F. Yusof, "Statistical Evaluation Of The Production Of Urea Fertilizer- Multiwalled Carbon Nanotubes Using Plackett Burman Experimental Design," *Procedia - Soc. Behav. Sci.*, vol. 195, pp. 315–323, 2015.

[172] S. de O. Souza *et al.*, "Simultaneous Determination Of Macronutrients, Micronutrients And Trace Elements In Mineral Fertilizers By Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 96, pp. 1–7, 2014.

[173] M. El Ati-hellal, F. Hellal, and A. Hedhili, "Application Of Plackett–Burman And Doehlert Designs For Optimization Of Selenium Analysis In Plasma With

Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry," *Clin. Biochem.*, vol. 47, pp. 95–100, 2014.

[174] M. Basha, A. Rajendran, and V. Thangavelu, "Optimization Of Compactin Production By Plackett-Burman Method Using Penicillium Citrinum," *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 5, pp. 1393–1400, 2013.

[175] A. Sreedharan and S. Ong, "Combination Of Plackett Burman And Response Surface Methodology Experimental Design To Optimize Malachite Green Dye Removal From Aqueous Environment," *Chem. Data Collect.*, vol. 25, p. 100317, 2020.

[176] M. Li, K. Eskridge, E. Liu, and M. Wilkins, "Enhancement Of Polyhydroxybutyrate (PHB) Production By 10-Fold From Alkaline Pretreatment Liquor With An Oxidative Enzyme-Mediator-Surfactant System Under Plackett-Burman And Central Composite Designs," *Bioresour. Technol.*, vol. 281, pp. 99–106, 2019.

[177] A. C. Paul, H. K. Jan, and G. M. R. Alberto, "Process For Preparing An Emulsion Of Elemental Sulphur Particles. WO 2014/009326 A1." 2014.

[178] H. K. Jan, I. C. James, and G. M. R. Alberto, "Process For The Manufacture Of Sulphur-Containing Compositions And Sulphur-Containing Fertilizer Compositions. WO2013098404A1." 2013.

[179] J. Goupy, "Modélisation Par Les Plans D'expériences," *Tech. l'Ingénieur*, vol. V2, pp. 1–23, 2016.

[180] G. Mazerolles, D. Mathieu, R. Phan-Tan-Luu, and A. M. Siouffi, "Computer-Assisted Optimization With Nemrod Software," *J. Chromatogr.*, vol. 485, pp. 433–451, 1989.

[181] D. Lepadatu, "Optimisation Des Procédés De Mise En Forme Par Approche Couplée Plans D'expériences, Eléments Finis Et Surface De Réponse," 2008.

[182] J. B. M. Antens, A. Sunil, R. A. G. Martinez, R. Lambert, J. T. O'brien, and R. M. Johannes, "Sulphur-Containing Fertilizers And Process For The Preparation Thereof. WO2010086395A1." 2010.

[183] B. Dimitrios, "Method For Coating Fertilizers Beads With Elemental Sulphur. WO 2017/077350 A1." 2017.

[184] S. K. Behera, H. Meena, S. Chakraborty, and B. C. Meikap, “Application Of Response Surface Methodology (RSM) For Optimization Of Leaching Parameters For Ash Reduction From Low-Grade Coal,” *Int. J. Min. Sci. Technol.*, vol. 28, pp. 621–629, 2018.

[185] B. Dimitrios, “Method For Coating Fertilizers Beads With Elemental Sulfur. WO 2017/077350 A1,” 2017.

[186] P. Eric, “Dispersible Sulphur Fertilizer Pellets. WO 2010/118532 A1,” 2010.

[187] S. Kohnke, U. Ladwig, J. Maaz, and U. Stark, “Method For The Production Of Urea Fertilizer With Elemental Sulphur And The Product Thereof. US 7998235 B2,” 2011.

[188] M. Weese, “A New Screening Methodology For Mixture Experiments,” 2010.

[189] J. A. Cornell, *Experiments With Mixtures: Designs, Models, And The Analysis Of Mixture Data. Third edition*, John Wiley. 2002.

[190] M. M. S. Almanzar, “An Optimizing Method For Screening In A Mixture Design Experiment,” 2017.

[191] R. D. Snee and D. Marquardt, “Screening Concepts And Designs For Experiments With Mixtures,” *Technometrics*, vol. 18, pp. 19–29, 1976.

[192] R. P. Niedz and T. J. Evens, “Mixture Screening And Mixture-Amount Designs To Determine Plant Growth Regulator Effects On Shoot Regeneration From Grapefruit (Citrus Paradisi Macf.) Epicotyls,” *Vitr. Cell. Dev. Biol. - Plant*, vol. 47, pp. 682–694, 2011.

[193] H. A. Santana, J. S. Andrade, N. S. Amorim, D. V Ribeiro, M. S. Cilla, and C. M. R. Dias, “Self-Compacting Geopolymer Mixture : Dosing Based On Statistical Mixture Design And Simultaneous Optimization,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 249, p. 118677, 2020.

[194] C. M. R. Dias, J. H. Savastano, M. E. S. Taqueda, and V. M. John, “Mixture Screening Design To Choose Formulations For Functionally Graded Fiber Cements,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 632, pp. 65–70, 2010.

[195] D. Voinovich, B. Campisi, and R. Phan-Tan-Luu, “Experimental Design For Mixture Studies,” *Compr. Chemom.*, vol. 1, pp. 391–452, 2009.

[196] M. L. G. Zambrozi, F. T. De Oliveira, P. S. Kaori, R. B. Edward, and I. S.

Spacino, “Statistical Mixture Design — Principal Component Determination Of Synergic Solvent Interactions For Natural Product Extractions,” *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 103, pp. 1–7, 2010.

[197] M. A. Bezerra *et al.*, “Application Of Mixture Design In Analytical Chemistry,” *Microchem. J.*, vol. 152, p. 104336, 2020.

[198] P. J. Brandvik and P. S. Daling, “Optimisation Of Oil Spill Dispersant Composition By Mixture Design And Response Surface Methods,” *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 42, pp. 63–72, 1998.

[199] M. Coronado, A. M. Segadães, and A. Andrés, “Using Mixture Design Of Experiments To Assess The Environmental Impact Of Clay-Based Structural Ceramics Containing Foundry Wastes,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 299, pp. 529–539, 2015.

[200] H. Scheffe, “The Simplex-Centroid Design For Experiments With Mixtures,” *J. R. Stat. Soc.*, vol. 25, pp. 235–251, 1963.

[201] M. A. Bezerra, R. E. Santelli, E. P. Oliveira, L. S. Villar, and L. A. Escaleira, “Response Surface Methodology (RSM) As A Tool For Optimization In Analytical Chemistry,” *Talanta*, vol. 76, pp. 965–977, 2008.

[202] S. F. C. Luis *et al.*, “Statistical Designs And Response Surface Techniques For The Optimization Of Chromatographic Systems,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1158, pp. 2–14, 2007.

[203] C. G. Novaes *et al.*, “Optimization Of Analytical Methods Using Response Surface Methodology – Part I: Process Variables: ‘Otimização De Métodos Analíticos Usando Metodologia De Superfícies De Resposta - Parte I: Variáveis De Processo,’” *Rev. Virtual Quim.*, vol. 9, pp. 1184–1215, 2017.

[204] R. F. Teófilo and M. M. C. Ferreira, “Chemometrics II: Spreadsheets For Experimental Design Calculations, A tutorial: ‘Quimiometria II: Planilhas Eletronicas Para Calculos De Planejamentos Experimentais, Um Tutorial,’” *Quim. Nov.*, vol. 29, pp. 338–350, 2006.

[205] L. J. Saunders, R. A. Russell, and D. P. Crabb, “The Coefficient Of Determination : What Determines A Useful R2 Statistic?,” *Letters*, vol. 53, pp. 6830–6832, 2012.

[206] O. Harel, “The Estimation Of R2 And Adjusted R2 In Incomplete Data Sets Using Multiple Imputation,” *J. Appl. Stat.*, vol. 36, pp. 1109–1118, 2009.

[207] C. G. Novaes *et al.*, “Optimization Of Analytical Methods Using Response Surface Methodology – Part II : Mixture Variables: ‘Otimização De Métodos Analíticos Usando Metodologia De Superfícies De Respostas - Parte II : Variáveis De Mistura,’” *Rev. Virtual Quim.*, vol. 10, pp. 393–420, 2018.

[208] S. H. Chien, L. I. Prochnow, S. Tu, and C. S. Snyder, “Agronomic And Environmental Aspects Of Phosphate Fertilizers Varying In Source And Solubility: An Update Review,” *Nutr Cycl Agroecosyst*, vol. 89, pp. 229–255, 2010.

[209] L. I. Prochnow *et al.*, “Synthesis, Characterization, And Agronomic Evaluation Of Iron Phosphate Impurities In Superphosphates,” *Soil Sci. Soc. Am. J*, vol. 67, pp. 1551–1563, 2003.

[210] L. I. Prochnow, S. H. Chien, R. W. Taylor, G. Carmona, J. Henao, and E. F. Dillard, “Characterization And Agronomic Evaluation Of Single Superphosphates Varying In Iron Phosphate Impurities,” *Agron. J.*, vol. 95, pp. 293–302, 2003.

[211] I. Rech, P. J. A. Withers, D. L. Jones, and P. S. Pavinato, “Solubility, Diffusion And Crop Uptake Of Phosphorus In Three Different Struvites,” *Sustainability*, vol. 11, pp. 1–15, 2019.

[212] G. Meyer *et al.*, “Water Soluble Phosphate Fertilizers For Crops Grown In Calcareous Soils – An Outdated Paradigm For Recycled Phosphorus Fertilizers ?,” *Plant Soil*, vol. 424, pp. 367–388, 2017.

[213] J. F. L. Ferreira, C. F. Barbosa, J. Santana da silva carneiro, and L. C. A. Melo, “Diffusion And Phosphorus Solubility Of Biochar-Based Fertilizer : Visualization, Chemical Assessment And Availability To Plants,” *Soil Tillage Res.*, vol. 194, p. 104298, 2019.

[214] A. Mahmood, R. Iguchi, and R. Kataoka, “Multifunctional Food Waste Fertilizer Having The Capability Of Fusarium- Growth Inhibition And Phosphate Solubility : A New Horizon Of Food Waste Recycle Using Microorganisms,” *Waste Manag.*, vol. 94, pp. 77–84, 2019.

[215] S. Kant and U. Kafkafi, “Fertigation,” *Encyclopedia of Soils in the Environment*. pp. 1–10, 2013.

[216] X. Wang, J. Xiong, and Z. He, “Activated Dolomite Phosphate Rock Fertilizers To Reduce Leaching Of Phosphorus And Trace Metals As Compared To Superphosphate,” *J. Environ. Manage.*, vol. 255, p. 109872, 2020.

[217] M. M. Alzoubi and M. Gaibore, “The Effect Of Phosphate Solubilizing Bacteria And Organic Fertilization On Availability Of Syrian Rock Phosphate And Increase Of Triple Superphosphate Efficiency,” *World J. Agric. Sci.*, vol. 8, pp. 473–478, 2012.

[218] M. M. Rafi, M. S. Krishnaveni, and P. B. B. N. Charyulu, “Phosphate-Solubilizing Microorganisms And Their Emerging Role In Sustainable Agriculture,” in *Recent Developments in Applied Microbiology and Biochemistry*, 2019, pp. 223–233.

[219] A. C. Braithwaite, A. C. Eaton, and P. S. Groom, “Some Factors Associated With The Use Of The Extractants 2% Citric Acid And 2% Formic Acid As Estimators Of Available Phosphorus In Fertiliser Products,” *Fertil. Reserach*, vol. 19, pp. 175–181, 1989.

[220] A. C. Braithwaite, A. C. Eaton, and P. S. Groom, “Factors Affecting The Solubility Of Phosphate Rock Residues In 2% Citric Acid And 2% Formic Acid,” *Fertil. Reserach*, vol. 23, pp. 37–42, 1990.

[221] A. C. Braithwaite, “The Use Of Chemical Solubility Tests In Comparing Phosphate Fertilisers,” *Fertil. Reserach*, vol. 12, pp. 185–192, 1987.

[222] K. Pye and S. J. Blott, “Particle Size Analysis Of Sediments, Soils And Related Particulate Materials For Forensic Purposes Using Laser Granulometry,” *Forensic Sci. Int.*, vol. 144, pp. 19–27, 2004.

[223] T. P. J. Linsinger, T. Gerganova, V. Kestens, and J. Charoud-got, “Preparation And Characterisation Of Two Polydisperse, Non-Spherical Materials As Certified Reference Materials For Particle Size Distribution By Static Image Analysis And Laser Diffraction,” *Powder Technol.*, vol. 343, pp. 652–661, 2019.

[224] A. Biirkholz and R. Polke, “Laser Diffraction Spectrometers/Experience In Particle Size Analysis,” *Part. Charact*, vol. 1, pp. 153–160, 1984.

[225] J. Wu, X. Jiang, and A. Wheatley, “Characterizing Activated Sludge Process Effluent By Particle Size Distribution, Respirometry And Modelling,” *Desalination*, vol. 249, pp. 969–975, 2009.

[226] Z. Ma, H. G. Merkus, J. G. A. E. De Smet, C. Heffels, and B. Scarlett, “New Developments In Particle Characterization By Laser Diffraction : Size And Shape,” *Powder Technol.*, vol. 111, pp. 66–78, 2000.

[227] S. J. Blott and K. Pye, “Particle Size Distribution Analysis Of Sand-Sized Particles By Laser Diffraction : An Experimental Investigation Of Instrument Sensitivity And The Effects Of Particle Shape,” *Sedimentology*, vol. 53, pp. 671–685, 2006.

[228] U. N. I. D. Organization and I. F. D. Center, *Fertilizer Manual*, United Nat. Kluwer Academic Publishers Group, 1979.

[229] A. M. Carllini, L. M. Gary, and M. B. Ogzewalla, “Dust Measurement System For Granular Matter. US006062094A,” 2000.

[230] S. Kabiri, D. N. H. Tran, R. Baird, M. J. Mclaughlin, and D. Losic, “Revealing The Dependence Of Graphene Concentration And Physicochemical Properties On The Crushing Strength Of Co-granulated Fertilizers By Wet Granulation Process,” *Powder Technol.*, vol. 360, pp. 588–597, 2020.

[231] G. M. Walker, T. R. A. Magee, C. R. Holland, M. N. Ahmad, N. Fox, and N. A. Moffatt, “Compression Testing Of Granular NPK Fertilizers,” *Nutr. Cycl. Agroecosystems*, vol. 48, pp. 231–234, 1997.

[232] M. Wahl *et al.*, “Understanding Powder Caking: Predicting Caking Strength From Individual Particle Contacts,” *Powder Technol.*, vol. 188, pp. 147–152, 2008.

[233] A. B. Albadarin, T. D. Lewis, and G. M. Walker, “Granulated Polyhalite Fertilizer Caking Propensity,” *Powder Technol.*, vol. 308, pp. 193–199, 2017.

[234] M. Chen *et al.*, “Amorphous And Humidity Caking: A Review,” *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 27, pp. 1429–1438, 2019.

[235] M. A. Bezerra *et al.*, “Application Of Mixture Design In Analytical Chemistry,” *Microchem. J.*, vol. 152, p. 104336, 2020.

[236] M. Abdelkader, B. Nadia, and B. Nasr-eddine, “Contribution A La Formulation

D’une Pâte Autoplaçante A Base De Matériaux Locaux,” *Afrique Sci.*, vol. 04, pp. 212–230, 2008.

[237] A. Pedergnana, A. Ollé, and A. A. Evans, “A New Combined Approach Using Confocal And Scanning Electron Microscopy To Image Surface Modifications On Quartzite,” *J. Archaeol. Sci. Reports*, vol. 30, p. 102237, 2020.

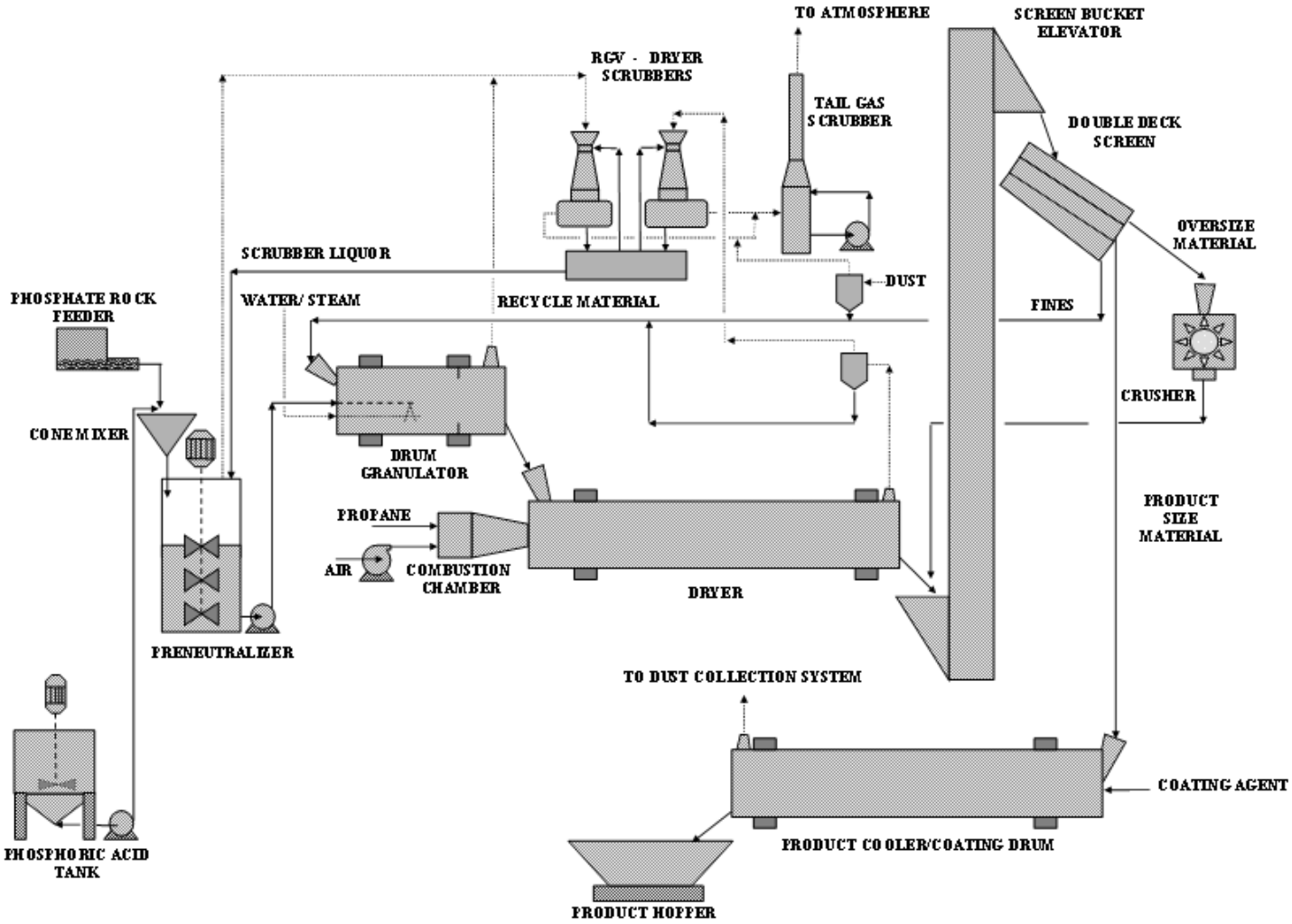
[238] T. C. Hyams, K. Mam, and M. C. Killingsworth, “Scanning Electron Microscopy As A New Tool For Diagnostic Pathology And Cell Biology,” *Micron*, vol. 130, p. 102797, 2020.

[239] J. Morvan and P. Elies, “Analyse Par La Microscopie Electronique A Balayage De Monnaies Féodales Bretonnes,” 2018.

[240] H. M. El Sharkawi, S. Tojo, T. Chosa, F. M. Malhat, and A. M. Youssef, “Biochar-Ammonium Phosphate As An Uncoated-Slow Release Fertilizer In Sandy Soil,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 117, pp. 154–160, 2018.

[241] S. Fertahi *et al.*, “New Generation Of Controlled Release Phosphorus Fertilizers Based On Biological Macromolecules: Effect Of Formulation Properties On Phosphorus Release,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 143, pp. 153–162, 2020.

Annexes :



Annexe 1 : Procédé de fabrication du TSP à réacteur cuve agité au niveau d'OCP group

Rapport d' Analyse

OCP

Direction Recherche & Développement (IRD)

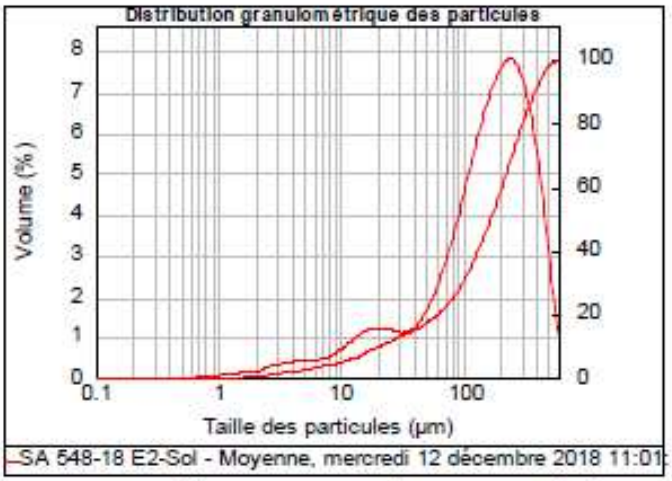
Département Analyses & Assurance Qualité

Nom de l'échantillon	: SA 548-18 E2-Sol - Moyenne	**Mesuré le**	: mercredi 12 décembre 2018 11:01:38
Ref SOP	: soufre	**Calculé le**	: mercredi 12 décembre 2018
Origine	: Factory = Paris	**Mesuré par**	: Wajih
Référence de lot	: ----------	**Source du résultat**	: Moyenne établie

Particule:	Sulphur 0.3	**Accessoire:**	Sirocco 2000 (B)	**Obscuration**	: 0.63 %
Indice de réfraction particule:	1.957	**Absorption:**	0.3	**Modèle de calcul**	: Analyse standard (fin)
Dispersant :		**Gamme:**	0.020 à 2000.000 µm	**Résiduel pondéré:**	2.273 %
Indice de réfraction dispersant:	1.000	**Result Emulation:**	Désactivé	**Résiduel**	: 2.299 %

Concentration:	0.0006 %Vol	**Moyenne en volume D[4,3]:**	189.166 µm	**Surface spécifique:**	0.16 m²/g
Span (10% - 90%):	2.162	**Moyenne en surface D[3,2]:**	37.467 µm	**Uniformité:**	0.656
Type de distribution:	Volume				

D(0.10) : 20.43 µm **D(0.20) : 61.77 µm** **D(0.80) : 306.81 µm** **D(0.50) : 167.61 µm** **D(0.90) : 386.10 µm**



Pourcentage en dessous de 250.00 µm : 69.77%

Pourcentage en dessous de 210.00 µm : 60.89%

Pourcentage en dessous de 150.00 µm : 45.07%

Pourcentage en dessous de 74.00 µm : 23.09%

Pourcentage en dessous de 53.00 µm : 17.96%

Pourcentage en dessous de 44.00 µm : 16.04%

Pourcentage en dessous de 40.00 µm : 15.21%

Pourcentage en dessous de 37.00 µm : 14.60%

Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	0.20	7.096	3.81	50.238	17.96	355.656	86.70
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	0.27	7.962	4.19	56.388	18.73	399.052	91.22
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	0.34	8.934	4.62	63.246	20.36	447.744	94.96
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	0.43	10.024	5.11	70.963	22.30	502.377	97.76
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	0.52	11.247	5.70	79.621	24.60	563.677	99.43
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	0.63	12.619	6.37	89.337	27.31	632.456	100.00
0.040	0.00	0.283	0.00	2.000	0.74	14.159	7.14	100.237	30.48	709.627	100.00
0.045	0.00	0.317	0.00	2.244	0.88	15.887	7.98	112.468	34.07	796.214	100.00
0.050	0.00	0.356	0.00	2.518	1.07	17.825	8.86	126.191	38.14	893.367	100.00
0.056	0.00	0.399	0.00	2.825	1.30	20.000	9.82	141.589	42.65	1002.374	100.00
0.063	0.00	0.448	0.00	3.170	1.57	22.440	10.77	158.868	47.56	1124.683	100.00
0.071	0.00	0.502	0.00	3.557	1.86	25.179	11.69	178.250	52.87	1261.915	100.00
0.080	0.00	0.564	0.00	3.991	2.17	28.251	12.58	200.000	58.48	1415.802	100.00
0.089	0.00	0.632	0.01	4.477	2.49	31.698	13.44	224.404	64.25	1588.656	100.00
0.100	0.00	0.710	0.05	5.024	2.81	35.566	14.29	251.785	70.13	1782.522	100.00
0.112	0.00	0.796	0.09	5.637	3.14	39.905	15.19	282.508	75.96	2000.000	100.00
0.126	0.00	0.893	0.14	6.325	3.46	44.774	16.20	316.979	81.55		

Annexe 2 : Exemple d'un rapport d'analyse par diffraction laser