

SOMMAIRE

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION GENERALE..... | 1 |
| PARTIE A : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE | |
| I- LA MONAZITE..... | 2 |
| I- 1) Généralités..... | 2 |
| I- 2) Aspects géologiques | 3 |
| I- 3) Approche cristallographique | 5 |
| I- 4) Comportement thermique..... | 7 |
| I- 5) Propriétés de la monazite | 9 |
| • Propriété chimique..... | 9 |
| • Propriété physique | 9 |
| I- 6) Application | 10 |
| II - DIFFERENTES METHODES POUR LA SYNTHESE DE LA MONAZITE | |
| II- 1) Méthode des sels fondus | 12 |
| II- 2) Précipitation en milieu aqueux..... | 12 |
| II- 3) Réaction par voie sèche | 13 |
| II- 4) Méthode sol-gel... .. | 13 |
| II- 5) Méthode par flash combustion..... | 14 |
| III - FRITTAGE DE LA MONAZITE..... | 14 |
| III- 1) Généralités sur le frittage..... | 14 |
| III- 2) Type de frittage..... | 15 |
| • Frittage naturel..... | 15 |
| • Frittage sous charge... .. | 15 |
| III- 3) Etude récente sur le frittage des composés de type monazite..... | 15 |
| IV- TECHNIQUE DE CARACTERISATION | 15 |
| IV-1) Caractérisation des poudres par fluorescence X..... | 15 |
| IV-2) Caractérisation des poudres par DRX..... | 16 |
| IV-3) Caractérisation des poudres par l'analyse thermique | 16 |
| PARTIE B : MATERIELS ET METHODES | |
| I- Introduction | 17 |
| II- Préparation de minerai de monazite | 17 |
| II- 1) Matériels..... | 17 |
| II- 2) Méthodes..... | 17 |
| II-2-1) Prélèvement des matières premiers..... | 17 |
| II-2-2) Enrichissement par le séparateur magnétique..... | 17 |
| II-2-3) Broyage..... | 19 |
| II-2-4) Granulométrie des poudres | 20 |
| III- Caractérisations des poudres de monazite | 22 |
| III-1) Caractérisation des poudres par la fluorescence X | 22 |
| • Principe | 22 |
| • Appareillage | 22 |
| III-2) Caractérisation des poudres par DRX..... | 23 |
| • Principe | 23 |

| | |
|--|----|
| • Appareillage | 24 |
| III-3) Caractérisation des poudres par l'analyse thermique..... | 24 |
| III-3-1) Caractérisation par l'ATG | 24 |
| III-3-2) Caractérisation par ATD-DSC | 25 |
| IV- Traitement thermique par frittage du minerai de monazite | 25 |
| VI- 1) Matériels | 25 |
| VI- 2) Méthodes | 25 |

PARTIE C : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

| | |
|--|----|
| I- Caractérisation des matériaux | 28 |
| I- 1) Analyse d'un radionucléide... .. | 28 |
| I- 2) Analyse par Fluorescence X..... | 28 |
| I- 3) Analyse thermique par ATG-ATD..... | 32 |
| I- 4) Analyse par DRX... .. | 33 |
| II- Résultat de l'essai de traitement thermique par frittage de la monazite..... | 36 |
| III- Discussion | 36 |

| | |
|---------------------------|----|
| CONCLUSION GENERALE | 36 |
|---------------------------|----|

| | |
|---|----|
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ET WEBOGRAPHIQUES | 36 |
|---|----|

| | |
|----------------|-----|
| ANNEXE 1 | I |
| ANNEXE 2 | II |
| ANNEXE 3 | III |
| ANNEXE 4 | IV |
| ANNEXE 5 | V |
| ANNEXE 6 | V |
| ANNEXE 7 | VI |

LISTES DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| Tableau 1 : Classifications des groupes de terres rares | 2 |
| Tableau 2 : Production de la monazite entre 1955-1963..... | 3 |
| Tableau 3 : Composition des oxydes de terres rares dans le concentré de monazite de Vohibarika..... | 4 |
| Tableau 4 : Analyse de la monazite dans la côte Nord-Est de Madagascar fait par le BETHLEHEM STEEL CORPORATION | 4 |
| Tableau 5 : Rayons ioniques des éléments de lanthanides et de l'yttrium de valence III en coordinnence 8 et 9 | 5 |
| Tableau 6 : Système cristallin des structures monazites, rhabdophanes, xénotimes et churchites | 5 |
| Tableau 7 : Paramètres cristallographiques des structures rhabdophane et monazite..... | 6 |
| Tableau 8 : Paramètres de maille d'une monazite naturelle | 7 |
| Tableau 9 : Points de fusion des orthophosphates de terres rares | 9 |
| Tableau 10 : Produit de solubilité de rhabdophane-La et monazite-La | 9 |
| Tableau 11 : Propriétés mécaniques et thermique de la monazite LaPO_4 | 9 |
| Tableau 12 : Fraction de minerai de monazite en fonction de l'intensité..... | 18 |
| Tableau 13 : Dispersion des grains de poudre de E1 et E2 | 20 |
| Tableau 14 : Résultat de l'analyse granulométrique de E1..... | 21 |
| Tableau 15 : Résultat de l'analyse granulométrique de E2..... | 21 |
| Tableau 16 : Les différentes séries des raies | 22 |
| Tableau 17 : Analyse des radionucléides des fractions de E2..... | 28 |
| Tableau 18 : Eléments caractérisés par la Fluorescence X de E1 | 30 |
| Tableau 19 : Concentrations des éléments dans les quatre échantillons | 31 |
| Tableau 20 : Résultats de l'analyse thermique par ATG-ATD..... | 32 |
| Tableau 21 : Résultats du dépouillement du spectre de diffraction RX de E1..... | 35 |
| Tableau 22 : Paramètres de maille de E1 | 35 |

LISTES DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure 1 : Minerai de monazite | 3 |
| Figure 2 : Structure de la monazite | 6 |
| Figure 3 : Structure de LaPO_4 | 6 |
| Figure 4 : Diagramme d'équilibre thermodynamique du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ selon Park et Kreidler..... | 7 |
| Figure 5 : Diagramme d'équilibre thermodynamique du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ selon Kropiwnicka et Znamierowska | 8 |
| Figure 6 : Microampèremètre..... | 18 |
| Figure 7 : Séparateur magnétique..... | 18 |
| Figure 8 : Fractions des minerais de monazite E2..... | 19 |
| Figure 9 : Poudre brute de E1..... | 20 |
| Figure 10 : Poudre de la monazite enrichie E2 | 20 |
| Figure 11 : Principe de la spectrométrie par Fluorescence X | 23 |
| Figure 12 : Schéma de fonctionnement d'une spectrométrie de fluorescence X | 23 |
| Figure 13 : Schéma de l'appareillage de la diffraction RX | 24 |
| Figure 14 : Schéma du principe de l'analyse thermogravimétrie | 25 |
| Figure 15-a) : Pièce sèche issu de E2 | 26 |
| Figure 15-b) : Pièce sèche issu de E2..... | 26 |
| Figure 16-a) : Pièce fritté de E1 | 27 |
| Figure 16-b) : Pièce fritté de E2..... | 27 |
| Figure 17 : Spectre de Fluorescence X de E1 | 29 |
| Figure 18 : Répartition des concentrations des éléments dans les quatre échantillons | 31 |
| Figure 19 : Courbe ATG-ATD de E1..... | 33 |
| Figure 20 : Diffractogramme RX de l'échantillon E1 | 34 |

LISTE DES ACRONYMES

ATD : Analyse thermique différentiel

ATG : Analyse Thermogravimétrique

CMC : Composite à Matrice Céramique

DRX : Diffraction des rayons X

DSC : Differential Scanning Calorimetry (Analyse Enthalpique différentiel)

FRX : Fluorescence des rayons X

JCPDS : Joint Comiter Powder Data System

OMNIS : Office des Mines Nationales et des Industries Stratégiques

URGPE : Unité de Recherche en Génie des Procédés et de l'Environnement

INTRODUCTION GENERALE

Madagascar est riche en ressources naturelles. De ce fait, notre île dispose des réserves minières importantes et est classée parmi les pays producteurs miniers : pierres précieuses, métaux lourds, terres rares,...

Ainsi, l'exploitation de ces réserves peut avoir des impacts aussi bien économiques qu'industriels pour le pays.

La connaissance des compositions minéralogiques des minerais est primordiale afin d'extraire les éléments intéressants pour plus de valeur ajoutée. Dans le cadre de ce mémoire, nous allons travailler sur le minerai de monazite qui est un minerai naturel phosphaté qui renferme de terres rares et de thorium (Ce, La, Nd, Th) PO_4 . Ce minerai apporte une grande opportunité dans le domaine industriel grâce à sa forte teneur en terres rares cériques. Dans le monde, ce minerai est extrait pour récupérer les terres rares et le thorium qu'il contient. Ce minerai est présent dans les roches (pegmatite, syénite...) et en majeure partie dans le sable des plages. Il a des propriétés physiques et chimiques remarquables.

En effet, c'est un minerai très intéressant dans la mesure où on peut l'utiliser dans plusieurs domaines notamment dans la céramique, l'électronique, surtout dans la haute technologie. Les principaux producteurs de monazite dans le monde sont l'Australie, les Etats-Unis, le Brésil, l'Inde, la Chine et l'Afrique du Sud.

Notre travail qui s'intitule "CARACTERISATION ET ESSAI DE TRAITEMENT THERMIQUE PAR FRITTAGE DE LA MONAZITE DE MADAGASCAR" a pour objectif de connaître les compositions minéralogiques de ce minerai et sa structure afin de procéder à un essai de traitement thermique par frittage.

Ce mémoire comporte trois parties :

- La première partie relate l'étude bibliographique concernant la monazite. Nous insisterons sur les généralités, sa formation géologique, sa synthèse avec ses applications et sa stabilité.
- La seconde partie sera consacrée à l'étude expérimentale
- La troisième partie est destinée à la caractérisation de ce minerai avec les résultats qui seront suivis d'une discussion. Et enfin, nous terminerons cette étude par la conclusion générale.

PARTIE A: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les orthophosphates de terres rares autrement dit la monazite existent depuis des millions d'années. Grâce à leurs formations géologiques, ils présentent des propriétés remarquables. Ce composé existe à l'état naturel mais il est possible de le synthétiser. Leurs applications en tant que minerais à base de terres rares sont axées sur divers domaines comme la céramique, technologique.... Dans ce chapitre, nous allons faire l'étude bibliographique concernant ce minéral.

I- LA MONAZITE

1) Généralités [6; 7; 21]

La monazite est un phosphate de terres rares naturelles que l'on trouve à l'état minéral accessoire dans de nombreux types de roches.

La monazite vient du mot grec « monazeis » qui signifie « être seul ». Elle se trouve souvent dans les pegmatites associés aux granites et aux syénites. Mais on la trouve en grande quantité sur le sable littoral et les alluvions de rivière.

Le minéral de monazite est cristallisé sous l'aspect translucide, brillant avec des couleurs allant du jaune clair au brun.

La monazite est une terre rare légère phosphatée de formule LnPO_4 où Ln indique la série des lanthanides (Ln = Ce, La, Nd, Y, Th). Elle est utilisée comme source de terres rares et de thorium sous forme d'oxydes.

Les terres rares sont divisées en deux groupes:

- Les éléments du lanthane au gadolinium pour les terres rares cériques
- Les éléments du terbium (Tb) au lutécium (Lu) pour les terres rares yttriques

Nous résumons ce classement dans le tableau 1 suivant :

| Numéro atomique | Symbole | Nom | Groupe |
|-----------------|---------|------------|------------------|
| 57 | La | Lanthane | Terres Cériques |
| 58 | Ce | Cérium | |
| 59 | Pr | Praséodyme | |
| 60 | Nd | Néodyme | |
| 61 | Pm | Prométhéum | |
| 62 | Sm | Samarium | |
| 63 | Eu | Europium | |
| 64 | Gd | Gadolinium | |
| 65 | Tb | Terbium | Terres Yttriques |
| 66 | Dy | Dysprosium | |
| 67 | Ho | Holmium | |
| 68 | Er | Erbium | |
| 69 | Tm | Thulium | |
| 70 | Yb | Ytterbium | |
| 71 | Lu | Lutécium | |
| 39 | Y | Yttrium | |

Tableau 1 : Classification des groupes de terres rare

En général, la monazite fait partie des terres rares cériques sous forme anhydre mais elle contient une faible proportion de terres yttriques et de quantité variable de thorium.

Les terres rares cériques se présentent sous deux formes : monazite et rhabdophane indiqué par $\text{TRPO}_4, n\text{H}_2\text{O}$ ($0,5 \leq n \leq 1$). Cette dernière, sous air, se transforme facilement en monazite après chauffage à haute température.

Pour les terres rares yttriques, il y a le xénotime et la churchite. Comme pour les terres rares cériques, la churchite est la forme hydratée du xénotime. Elle a pour formule $\text{TRPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$.



Figure 1 : Minerais de monazite

2) Donnée géologique et gisement de la monazite [2; 5; 14; 20; 13]

Depuis 1952, le gisement de la monazite a été découvert par le service géologique de Madagascar. A cette époque, l'ingénieur chimiste du CEA M.MIGNOT trouve la monazite pour la première fois. La couleur jaune roux du sable de plage de Ford Dauphin attire son attention. En général, on la trouve sur la côte sud Est de Madagascar. Ses réserves ont été exploitées par une société française (CEA : Commissariat à l'Energie Atomique). Elle estimait une réserve de 10800 tonnes à partir de 1956.

La plus grande quantité de monazite se trouve sur la région de sud Est comme Fort-Dauphin, mais elle est toujours associée à l'ilménite et au zircon.

Le tableau ci-dessous montre la production de monazite entre les années 1955 et 1963, donnée par le service géologique de Madagascar.

| Année | Production (en tonne) | Année | Production (en tonne) | Année | Production (en tonne) |
|-------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|
| 1955 | 65,3 | 1958 | 138,0 | 1961 | 455,6 |
| 1956 | 178,0 | 1959 | 122,0 | 1962 | 376,0 |
| 1957 | 183,0 | 1960 | 427,0 | 1963 | 615,1 |

Tableau 2 : Production de la monazite entre les années 1955 et 1963

Les réserves de la monazite sont réparties dans les dunes et les sables de plages. Particulièrement, nous donnons les réserves aux alentours de Taolagnaro

- Antete (15 km au sud de Taolagnaro)

Dans les surfaces de 600x120m par sondage de sables, on a 15000 t de monazite, 250000 t d'ilménite, 17000 t de zircon.

- Vohibarika (dans la côte Sud-Est, 100 km de Taolagnaro) : Travaux de CEA

Les réserves sont évaluées à 63940 t de monazite. Seules quelques centaines de tonnes auraient été extraites.

Après les essais d'enrichissement, la composition du concentré de monazite est donnée dans le tableau ci-après : P_2O_5 (26,1 à 26,7%), oxydes de terres rares et ThO_2 (64,8 à 65,5%), Fe_2O_3 (0,42 à 0,97%), TiO_2 (1 à 1,5%)

| Oxydes de terres rares et ThO_2 | Teneur (%) |
|-----------------------------------|-------------|
| CeO_2 | 26,6 à 28 |
| La_2O_3 | 11,2 à 11,4 |
| ThO_2 | 12 à 12,2 |
| Eu_2O_3 | 250ppm |

Tableau 3 : Composition des oxydes de terres rares dans le concentré de monazite de Vohibarika

- Manantenina (côte Sud-Est) : Travaux du BRGM 1972-1974

Les dunes flandriennes à l'Est contiennent 53,3 Mt de sables à 0,16 % de monazite, soit 82000t de monazite contenu.

Dans les dunes préflandriennes, les réserves sont estimées à 35Mt de sable à 0,27% de monazite, soit 94 500t.

Dans la zone Sud-sud Est de Madagascar, la réserve de monazite est très importante. Sa composition chimique varie dans la proportion suivante : 8% de ThO_2 et 55% des oxydes de terres rares. Or, l'analyse fait par BETLEHEM STEEL CORP. montre les variations des teneurs en oxydes de terres rares et de ThO_2 , mais la monazite contient beaucoup de terres cériques :

| Oxydes | La_2O_3 | CeO_2 | Pr_6O_{11} | Nd_2O_3 | Sm_2O_3 | Eu_2O_3 | Gd_2O_3 |
|------------|-----------|---------|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Teneur (%) | 15,81 | 21,30 | 3,30 | 13,04 | 1,39 | 0,006 | 0,73 |

Tableau 4 : Analyse de la monazite dans la côte Nord-Est de Madagascar fait par BETHLEHEM STEEL CORPORATION

Nous avons trouvé que la réserve importante se localise dans la région de l'extrême Sud-Est de Madagascar. Un indice remarquable sur le minerai de monazite est remarqué sur la chaîne Anosienne. Ce minerai contient de thorium, des terres cériques et yttriques.

3) Approche cristallographique [22]

Il est important de connaître les diverses structures cristallographiques pour faire l'incorporation d'un autre élément sur ce minéral. Ces structures sont dépendantes de la taille des cations. Dans la classification périodique, le rayon ionique des cations lanthanides, dans la plupart des composés cristallins, diminue avec l'augmentation de leur masse atomique. Les rayons ioniques des lanthanides, observés par Shannon, avec les coordinances sont indiqués dans le tableau 2.

Par sa structure, la monazite peut incorporer les terres rares légères et rayon élevé. Par contre, les cations lourds et petits peuvent s'incorporer dans le xénotime.

Du point de vu structure, la monazite est de symétrie monoclinique ; le xénotime est de symétrie quadratique.

| R _i des éléments (Å) | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Coordinance 8 | 1,13 | 1,14 | 1,13 | 1,11 | 1,09 | 1,08 | 1,07 | 1,07 |
| Coordinance 9 | 1,22 | 1,20 | 1,18 | 1,16 | 1,14 | 1,13 | 1,12 | 1,11 |
| R _i des éléments (Å) | Tb | Dy | Y | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| Coordinance 8 | 1,04 | 1,03 | 1,02 | 1,02 | 1,00 | 0,99 | 0,99 | 0,98 |
| Coordinance 9 | 1,10 | 1,08 | 1,08 | 1,07 | 1,06 | 1,05 | 1,04 | 1,03 |

Tableau 5 : Rayons ioniques des éléments de lanthanides et de l'yttrium, de valence III, en coordinance 8 et 9.

| Formule chimique | Nom | Système cristallin | Groupe d'espace |
|--|-------------|--------------------|----------------------|
| TRPO ₄ (TR=La à Gd) | Monazite | monoclinique | P2 ₁ /n |
| TRPO ₄ , nH ₂ O (TR = La à Dy) | Rhabdophane | Hexagonale | P6 ₂ 22 |
| TRPO ₄ (TR = Y, Sc et de Tb au Lu) | Xénotime | Quadratique | I4 ₁ /amd |
| TRPO ₄ , 2H ₂ O (TR =Y,Sc et Dy au Lu) | churchite | Monoclinique | I ₂ /a |

Tableau 6 : Système cristallin des structures monazites, rhabdophanes, xénotime et churchite

Le composé phosphaté formé par la première moitié de la série de lanthanide c'est-à-dire du lanthane au gadolinium prend la structure analogue de la monazite. Par contre, la deuxième moitié de cette série cristallise dans la structure analogue du xénotime.

La structure de la monazite comporte deux types de sites en quantités égales : les tétraèdres dans lesquels se trouvent le phosphore et les nonaèdres dans lesquels se trouvent les terres rares légères.

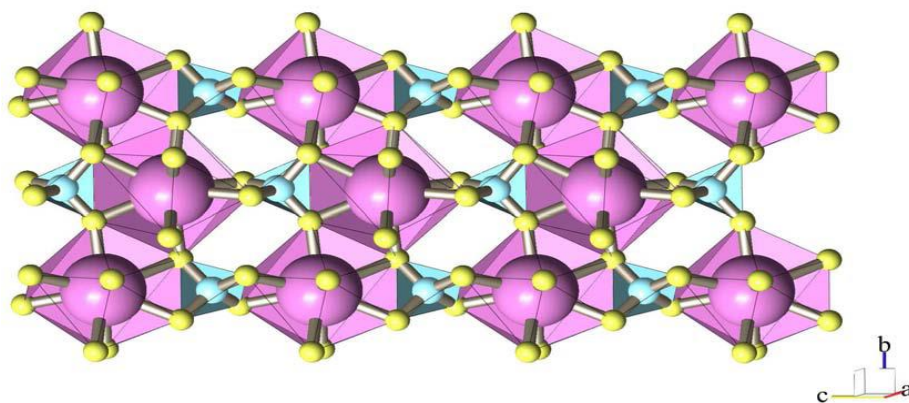


Figure 2. Structure de la monazite.

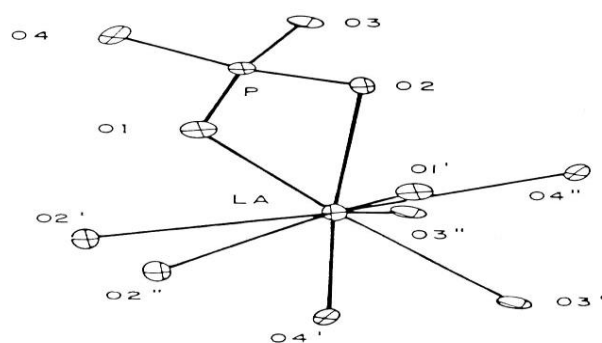


Figure 3 : Structure de monazite LaPO_4

Les éléments des terres rares (ou les lanthanides) sont donc coordonnés de 9 atomes d'oxygènes. Les paramètres de maille sont différents selon leurs structures. Le tableau suivant donne les paramètres cristallographiques des structures rhabdophanes et monazite.

| Formule | $\text{LaPO}_4, 0,5\text{H}_2\text{O}$ | LaPO_4 | $\text{CePO}_4, \text{H}_2\text{O}$ | CePO_4 |
|----------------------------|--|-----------------|-------------------------------------|-----------------|
| a (Å) | 7,100 | 6,825 | 6,960 | 6,777 |
| b (Å) | 7,100 | 7,057 | 6,960 | 6,993 |
| c (Å) | 6,494 | 6,482 | 6,372 | 6,445 |
| β (°) | 90 | 103,21 | 90 | 103,54 |
| Z | 3 | 4 | 3 | 4 |
| M (g/mol) | 242,86 | 233,88 | 253,11 | 235,09 |
| V (Å ³ /maille) | 283,50 | 303,9 | 267,32 | 296,97 |
| densité | 4,268 | 5,12 | 4,717 | 5,26 |

Tableau 7 : Paramètres cristallographiques des structures rhabdophanes et monazite.

Le calcul du volume de la maille et de la densité sont exportés dans l'annexe.

Pour la monazite naturelle qui cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{n}$, $Z = 4$), les paramètres de maille que nous recyclons dans la littérature sont donnés dans le tableau 5.

| | |
|-------------|--------|
| a (Å) | 6,7902 |
| b (Å) | 7,0203 |
| c (Å) | 6,4674 |
| β (°) | 103,28 |

Tableau 8 : Paramètres de maille d'une monazite naturelle

4) Stabilité thermique de la monazite [17; 18]

La monazite peut résister à la chaleur. Grâce à cette propriété, elle est destinée pour fabriquer un matériau réfractaire. Dans le diagramme binaire du système $\text{TR}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ (TR : Terres rares), beaucoup de littérature montre la formation des composés définis qui sont stables.

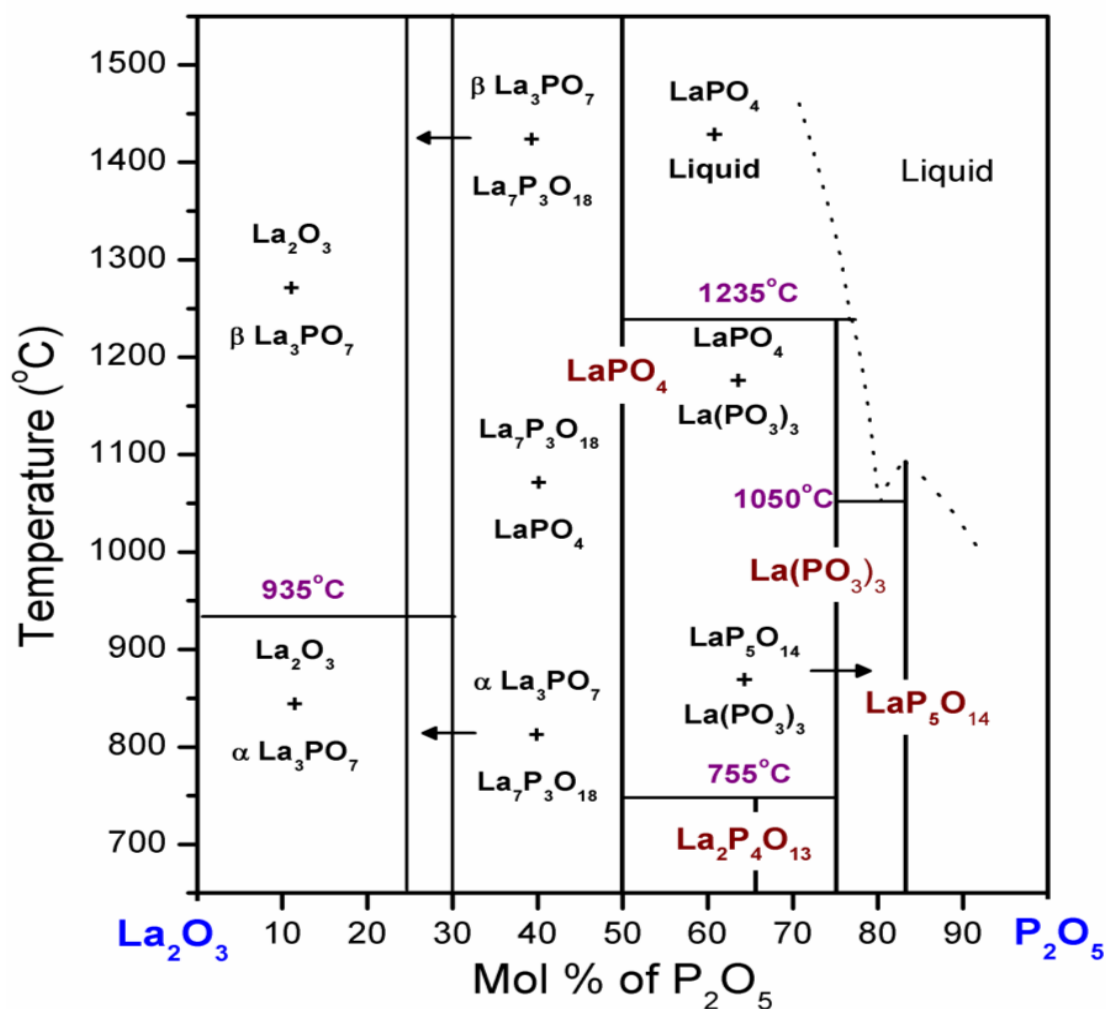


Figure 4 : Diagramme d'équilibre thermodynamique du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ selon Park et Kreidler

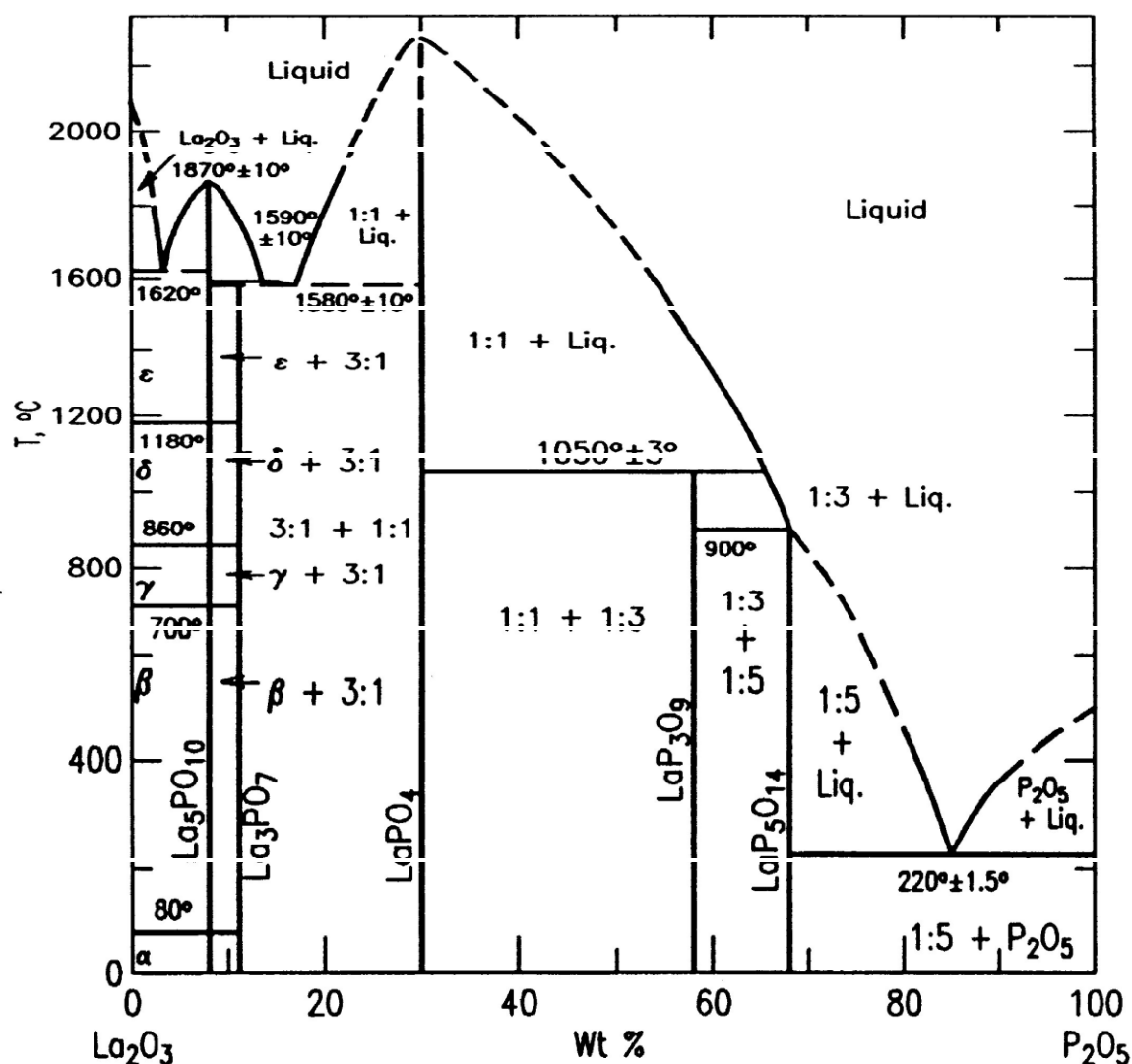


Figure 5: Diagramme d'équilibre thermodynamique du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ selon Kropiwnicka et Znamierowska

Pour déterminer la stabilité thermique de la monazite, il est important d'étudier le diagramme binaire de système $\text{TR}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. Dans ce cas, la terre rare est le lanthane (La). Dans ces deux diagrammes, il est à remarquer aussi la formation des deux composés définis à fusion congruente et un composé défini à fusion non congruente. Mais la différence se situe à la proportion de leur formation c'est-à-dire le pourcentage massique ou molaire de La_2O_3 et P_2O_5 . Les composés définis à fusion congruente (La_3PO_7 et LaPO_4) se forme dans le domaine où la proportion en La_2O_3 est dominant ($\text{La/P} > 1$). Mais le composé LaPO_4 est très stable car il présente une température de fusion très élevée.

Des études montre que les températures de fusion des composés phosphatés à base de terres rares cériques comme la monazite (LaPO_4 et CePO_4) ont des températures très élevées voisin de l'alumine ($\approx 2050^\circ\text{C}$). Le tableau suivant illustre les points de fusion des orthophosphates de terres rares réalisés par Hikichi.

| Composés | LaPO ₄ | CePO ₄ | PrPO ₄ | NdPO ₄ | SmPO ₄ | YPO ₄ | ErPO ₄ |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| Température de fusion (°C ± 20°C) | 2072 | 2045 | 1938 | 1976 | 1916 | 1995 | 1896 |

Tableau 9 : Les points de fusion des orthophosphates de terres rares

5) Propriétés de la monazite

5-1) Propriétés chimiques

La monazite est un composé chimiquement stable. Elle n'est pas dissous ni dans l'eau ni dans l'acide ou dans la base qu'à des conditions bien précis. Elle est donc un minéral chimiquement inerte à l'état pur. Grâce à sa formation géologique, elle peut résister à l'érosion chimique et physique. A l'état naturel, on trouve la monazite en grande quantité dans les sables marins.

Dans le domaine de solubilité, la monazite présente une très faible solubilité. Pour cela, pour extraire les terres rares à partir de la monazite, il faut faire la dissolution à chaud dans une solution acide ou basique. Des études montrent la dissolution de monazite dans divers milieux qui varie aussi avec la température. Le tableau 10 donne les valeurs des produits de solubilité des divers composés en fonction de la température.

| Composés | pK _s | Température (°C) |
|----------------|-----------------|------------------|
| Rhabdophane-La | 24,5 | 25 |
| Monazite- La | 26,15 | 25 |
| | 26,49 | 72 |

Tableau 10 : Produit de solubilité de rhabdophane-La et monazite-La

5-2) Propriétés physique

Dans cette partie, nous ramenons l'étude des propriétés physiques et thermiques.

La monazite présente un point de fusion élevé. Donc il est possible de réaliser un matériau réfractaire à partir de ce composé. Après le traitement thermique c'est- à dire le frittage, beaucoup d'analyses donnent les différentes propriétés liées à ce composé.

| Propriété | valeurs |
|-----------------------------------|--|
| Dureté Mohs | 5 |
| Dureté Vickers (3N) | 6-7 GPa |
| Résistance en flexion | 100-135 MPa |
| Ténacité | 1,4 MPa.m ^{-1/2} |
| Conductivité thermique | 1,1 W.m ⁻¹ .K ⁻¹ |
| Coefficient de dilatation moyenne | 10.10 ⁻⁶ °C ⁻¹ |
| Température de fusion | 2072°C |

Tableau 11: Propriétés mécaniques et thermiques de la monazite LaPO₄

6) Usage possible de la monazite [2; 21; 20; 12; 19]

Le minerai de monazite est utilisé comme source de terres rares et de thorium. Donc elle apporte une grande opportunité dans le domaine économique. Dans l'heure actuelle, les terres rares présentes dans la monazite ont beaucoup d'applications surtout dans le domaine technologique. Le thorium est destiné aux manchons à incandescence et utilisé comme source d'énergie en ajoutant de l'uranium. Le résidu, composé de divers terres rares, a beaucoup d'application : ferro-alliage, réfractaires de four, pierres à briquet, ...

6-1) Application des terres rares

- **Fabrication des pierres à briquet** : on fait l'alliage de mischmétal avec 25 à 30% de fer. Cette application caractérise le fort pouvoir réducteur des terres rares qui sont pyrophoriques (corps qui s'enflamment spontanément au contact de l'air).

- **La métallurgie** : les métaux de terres rares sont très réducteurs, donc ils sont utilisés pour désoxyder et désulfurer l'acier.

- **Verre** : l'oxyde de cérium, grâce à sa dureté, est utilisé dans le polissage de verre (verres plats, lunettes de verre...). De plus, les terres sous forme des oxydes sont employés pour la coloration du verre : violet pour le néodyme (2 à 6% d'oxyde de Nd); vert clair pour le praséodyme (2 à 6% d'oxyde de Pr); rose pâle pour l'erbium (2 à 5% d'oxyde d'Er).

- **Brique réfractaire** : divers oxydes présente une structure cristalline stable en alliage de faible quantité molaire avec le zircon. Citons quelques exemples l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de silicium et l'oxyde d'yttrium. Ces oxydes possèdent une résistance thermique très élevés.

6-2) Autres applications

➤ Applications liées aux propriétés optiques :

Les luminophores sont les applications les plus générales quand on parle la propriété optique. Ils sont des minéraux solides capable d'émettre en particulier des rayonnements visible ou non sous l'effet des diverses sources : bombardement d'électron, rayon X ou UV... Leurs fonctions s'installent sur les domaines de visualisations (écrans de télévision), les éclairages (lampes). En particulier, dans le domaine de la télévision couleur, le phosphorescent rouge est obtenu par la combinaison des oxydes comme le vanadate d'yttrium (YVO_4) et l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) avec un peu d'europium. De même, pour la phosphorescente verte, l'oxyde utilisé est le Y_2O_3 dopé avec des composés de terbium.

Pour les éclairages, le type de luminophore utilisé est le $La(Ce, Tb)PO_4$.

Pour les phosphates de type $NH_4Ce(PO_3)_4$ et NdP_5O_{14} , leurs luminescences sont assurées par l'émission des radiations UV.

➤ Applications liées aux propriétés magnétiques:

Les terres rares ont des propriétés magnétiques exceptionnelles. Donc on les utilise comme aimants permanents. Citons quelques exemples pour cette application l'aimant samarium-

cobalt qui est un exemple des alliages terres rares-métaux de transition; il y a aussi les aimants néodyme-fer-bore existés depuis les années 80. Les utilisations s'étendent dans de vaste domaine : la fabrication les moteurs électriques des véhicules électriques et hybrides, l'enregistrement magnétique haut densité, les disques durs, les téléphones portables et les haut-parleurs...

➤ **Catalyseur :**

Les terres rares tiennent une place très considérable dans les industries des catalyseurs. Ils jouent un rôle de promoteur dans des zéolithes (alumino-silicates de sodium) destinés aux catalyseurs pour le cracking du pétrole. De plus, pour la postcombustion automobile, on utilise l'oxyde de cérium comme siège d'oxygène pour oxyder les oxydes d'azote NO_x et d'hydrocarbures en gaz carbonique et vapeur d'eau, ou les réduire en azote et eau.

6-3) Application des orthophosphates de terres rares

- Les Composite à Matrice Céramique (CMC)

L'application de la monazite en tant que terres rares phosphatés se situe dans le domaine des céramiques techniques. Elle trouve des intérêts essentiels grâce à sa propriété : stabilité thermique et inertie chimique. Donc elle possède une réfractarité élevée.

Par sa propriété, l'application récente concerne les Composites à Matrice Céramique (CMC) où l'on utilise la monazite comme interface fibre-matrice. Du fait, il faut que la liaison entre phosphates de terres rares comme LaPO₄, CePO₄ et oxydes constituant le composite (Al₂O₃, ZrO₂, mullite) soit faible.

- Confinements des déchets nucléaires

La monazite aussi est appliquée pour les confinements des déchets nucléaires, plus précisément les conditionnements des actinides mineurs. La présence de quantités d'uranium et de thorium dans la monazite et sa stabilité font de ce minéral un hôte potentiel des actinides à longue durée de vie.

- Conducteurs ioniques

La conductivité des matériaux jouent un rôle important dans cette application. Ils sont utilisés comme détecteurs, batteries, électrolyseurs,...

En termes de transport protonique, il est assuré par les cations métalliques où bien les cations divalents. Pour cela, la substitution des lanthanides dans la monazite par les cations métalliques comme le calcium, le strontium est plausible.

Des études montrent que la substitution du lanthane, constituant la monazite, par le calcium peut donner une conductivité ionique de l'ordre de $6 \cdot 10^{-5}$ S/cm; pour le remplacement par le strontium, la valeur de la conductivité est de $3 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Cette opération est réalisée à 800°C et sous atmosphère humide.

II - DIFFERENTES METHODES POUR LA SYNTHESE DE LA MONAZITE [6; 11; 18; 21; 4]

La monazite est synthétisée à partir des réactifs contenant des terres rares comme les oxydes de terres rares, les sels de terres rares ou leur mélange avec des composés phosphatés. Il y a divers méthodes pour cette synthèse mais le choix s'oriente sur leur intérêt : économie de l'énergie, des réactifs, du temps.

Voici les différentes voies possibles pour réaliser ce composé dudit monazite :

- Méthode des sels fondus
- Précipitation en milieu aqueux
- Réaction ou méthode par voie sèche
- Méthode sol-gel
- Méthode par flash combustion

II-1) Méthode des sels fondus

Les oxydes à base de terres rares jouent un rôle pertinent pour cette méthode. La réaction se fait à haute température (à 1300°C) et dans un bain de pyrophosphate de plomb PbP_2O_7 . La dissolution de ces oxydes exige de temps car elle peut durer 12 heures environ.

La recristallisation des orthophosphates de terres rares commence, lors de la descente en température, à partir 975°C.

L'intérêt de cette méthode est l'obtention des monocristaux, mais cette méthode est difficile à réaliser.

II-2) Précipitation en milieu aqueux

En 1978, Hikichi a formé la monazite par précipitation à partir de chlorure de terres rares et d'acide phosphorique au-dessus de 50°C, à pH très acide durant plusieurs jours.

En 1988, L.A. BOATNER a synthétisé la monazite contenant le cérium à partir des mélanges des oxydes de lanthanides dissous dans l'acide nitrique à 180°C et des composés phosphatés.

Le choix du composé phosphaté est fait parmi l'acide phosphorique, l'hydrogénophosphate d'ammonium ou leurs mélanges. La précipitation est assurée par l'ajout des grains d'urée à cette même température. Sous l'influence de la température (environ de 400°), on remarque les dégagements d'eau, de l'azote, de l'ammoniac, d'Hydrogène et de CO_2 . Le produit obtenu est calciné à 800°C.

En 2003, Lucas S. a réalisé la monazite à partir de chlorure de lanthane hydraté et d'acide phosphorique.

Parmi les sels de lanthanides, l'utilisation de chlorure au lieu de nitrate est avantageux car les chlorures présentent sous formes des ions chlorures en solution, donc un simple lavage à l'eau distillé de la poudre obtenue peut les éliminer.

Cette méthode donne des orthophosphates de terres rares hydratés. Donc pour obtenir de la monazite c'est-à-dire la forme anhydre, il faut les calciner à 800°C, suivi d'une étape de broyage. Mais l'avantage se pose sur la pureté, l'homogénéité du produit obtenu.

II-3) Réaction par voie sèche

Les réactifs sont les même que cités dans la précipitation en phase aqueuse.

Les plus connus sont l'oxyde de terre rare et l'acide phosphorique.

Dans le système $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$, (Ln : lanthanides) l'orthophosphate est obtenu dans la gamme de température 100°C - 500°C .

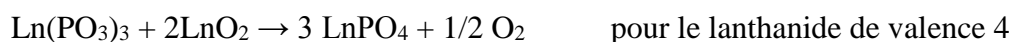
Il existe trois composés que l'on peut facilement obtenir par simple calcination sous air du mélange oxyde de terres rares et acide phosphorique. Ces composés correspondent à la cristallisation successive des phosphates suivants :

- formation des orthophosphates LnPO_4 à une température inférieure à 160°C ,
- cristallisation des polyphosphates $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$ entre 180°C et 240°C ,
- à $T > 260^\circ\text{C}$ il se forme des ultraphosphates $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$.

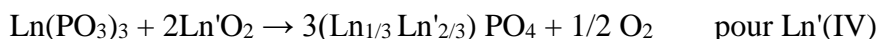
Donc, des études montrent que l'utilisation d'acide phosphorique soit mieux adaptée par rapport aux phosphates alcalins et d'ammonium.

En 2005, Brégiroux D. synthétise la monazite à partir de oxyde de lanthane ou de néodyme et de précurseur phosphaté comme $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Voici la réaction de formation de la monazite avec la phase intermédiaire de forme polyphosphate $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$.



La réaction entre deux lanthanides différents indiqués par Ln et Ln' est possible.



II- 4) Méthode sol-gel

La méthode sol-gel est particulièrement destinée pour le revêtement dans le CMC. Elle exige bien le contrôle des divers paramètres comme nature des réactifs, température, pH de la solution, nature du milieu, concentrations des réactifs, temps de maturation.

Des études ultérieures montrent la synthèse des gels d'orthophosphates en milieu aqueux et éthanolique. Dans un premier temps, la solution éthanolique de chlorure de terres rares est mélangée avec une solution d'acide phosphorique. L'utilisation de la méthode par ultra-sons durant 3 heures à une température entre 40 et 50°C empêche l'agglomération des particules et les disperse. Après le séchage, les poudres microcristallines sont récupérées dans un creuset.

II- 5) Méthode par flash combustion [4]

Comme dans toutes les méthodes précédentes, les réactifs sont les sels métalliques et une solution de phosphate. Selon Arul-Dhas, il a obtenu la monazite par cette méthode en passant par deux étapes:

- Réaction en phase liquide entre les sels métalliques $M(NO_3)$ (M : métaux) et la solution d'hydrogénophosphate de diammonium conduisant à un orthophosphate hydraté de type rhabdophane. La réaction est la suivante :



- Pour avoir la monazite à partir de la forme rhabdophane, il est nécessaire de faire la calcination à 400°C, initié par l'ajout d'un fuel carbohydrazide.



Il a obtenu la monazite $LaPO_4$ présentant une surface spécifique environ 56 m²/g, une densité de l'ordre de 3,4 g/cm³.

Cette méthode a beaucoup d'intérêts en termes de pureté des produits, temps de production de la poudre et aussi l'économie de l'énergie.

III - FRITTAGE DE LA MONAZITE [6; 21; 16; 8; 19]

III-1) Généralités sur le frittage

Le frittage est un procédé qui consiste à consolider un matériau par traitement thermique, à partir d'un solide pulvérulent, sans mener à la fusion. Par ailleurs, le traitement thermique (frittage) se fait à une température inférieure à la température de fusion du produit. Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux entraînant la cohésion de la pièce et en remarquant aussi la formation des joints de grains. Ces grains commencent à se grossir et les joints de grains disparaissent par le phénomène de coalescence.

Après ce traitement thermique, on obtient une pièce dense. Cette méthode permet d'éliminer la porosité et augmente la densité. Donc le but est d'augmenter la propriété mécanique par la densification du matériau.

La procédure mise en œuvre lors du frittage est la suivante :

- Avant le traitement thermique, il faut avoir une poudre ayant une surface spécifique la plus élevée possible en faisant le broyage. Le type de broyage a pour conséquence sur la densité de la pièce à fritté. La qualité du produit dépend de la finesse de la poudre où bien sa granulométrie.
- La calcination est nécessaire pour transformer les gaz en oxyde comme les oxalates pour éviter la fragilité de la pastille lors du frittage.
- Les poudres sont mises en forme, puis pressées par une presse environ de 100 à 10000 tonnes. La pièce prend la forme désirée et après séchage sous vide à température ambiante, elle est plus ou moins dense.
- L'étape de cuisson assure la cohésion de la pièce afin de la durcir. Cette étape est faite à haute température durant plusieurs heures conduisant à une densité élevée de la pièce frittée.

Durant le traitement thermique, la durée du pallier est caractéristique pour les pièces à fritté.

III- 2) Type de frittage

➤ Frittage naturel :

Ce type de frittage consiste à fritter les poudres dans un four en milieu atmosphérique.

Pour tous le type de frittage, les étapes sont généralement les même : moulage, pressage et le frittage ou consolidation à haute température.

➤ Frittage sous pression HIP (Hot Isostatic Pressing)

Dans ce type, le frittage se fait sous haute pression atmosphérique. Il est réalisé dans un four avec une pression contrôlable. Cela permet d'augmenter la densité du matériau.

Ce type de frittage est appelé aussi comme frittage sous charge.

III – 3) Etude récente sur le frittage de la monazite

Depuis des années, le frittage de monazite a été étudié.

En 1990, le premier essai est fait par Hikichi. Il a réalisé le frittage de monazite de type CePO_4 . Pour obtenir la poudre, il fait la calcination du $\text{CePO}_4 - 0,5\text{H}_2\text{O}$ à 800°C . Cette poudre est ensuite broyée dans un broyeur à boulets afin d'obtenir une taille moyenne de $0,3\mu\text{m}$. Avant le frittage, les pastilles sont pressés successivement par un pressage uniaxial sous 30 Mpa et par un pressage isostatique à froid sous 100 Mpa. La température de frittage est de 1200°C pendant 3 heures et on atteint la densité théorique 95%. Pour une température de 1300°C pendant 1 heure, le résultat est le même que précédemment.

En 2003, S.Lucas fait l'étude sur le frittage des composés LaPO_4 , CePO_4 par deux méthodes comparatives : frittage naturel et frittage sous charge.

Par le frittage naturel, il atteint une densité supérieure à 95% à 1400°C . Avant cette opération, la poudre est calcinée puis broyées en faisant l'attrition.

Par le frittage sous charge, la densité est plus de 98% qui sont avantageuse. La température de cuisson de ces deux composés est de 1400°C .

En 2005, Bréguiroux D. montre que la densification des pastilles de monazite commence à partir de 800°C ; mais à 1500°C , cette densification atteint environ 98%. L'énergie d'activation de grossissement des grains est comprise entre 480 kJ.mol^{-1} et 600 kJ.mol^{-1} .

V- CARACTERISATIONS DES POUDRES DE MONAZITE

IV- 1) Caractérisations des poudres par la Fluorescence X

La technique d'analyse par fluorescence X est un technique permet de caractériser ou identifier les éléments minéraux. Cette methode est basée sur l'analyse quantitative et qualitative sur les compositions de l'échantillon due à une interaction entre le rayonnement électromagnétique et la matière sous l'influence de l'effet photoélectrique. Donc elle peut aussi donner la nature d'un élément Z contenu dans l'échantillon.

IV- 2) Caractérisations des poudres par la diffraction des rayons X

C'est une technique de caractérisation permet de déterminer les structures cristallines du composé cristallins à analyser. Elle peut aussi donner les compositions minéralogiques, les phases contenues dans le minerai et la distance interatomique qui le constitue.

IV- 3) Caractérisations des poudres l'analyse thermique

L'analyse thermique est une technique permet de suivre l'évolution des grandeurs physiques ou chimiques des matériaux en fonction de la température, du temps et de l'atmosphère. Nous étudions l'analyse thermogravimétrique (ATG), la Calorimétrie différentielle à balayage et l'analyse thermique différentielle qui correspondent à la caractérisation de nos matériaux.

Conclusion :

La monazite se trouve en grand quantité dans le sable de plage. Elle a une structure monoclinique. Etant donné sa propriété chimique et mécanique, son application est très intéressante surtout dans les industries à haute technologie.

Dans le chapitre suivant, nous allons procéder au traitement thermique de nos échantillons de monazite en vue d'obtenir un matériau réfractaire. Ensuite, nous allons les caractériser à l'aide d'une spectroscopie par fluorescence X, par DRX, par l'ATG et ATD.

PARTIE B : MATERIELS ET METHODES

I- Introduction

De nos jours, beaucoup de mines sont reconnues dans notre île. L'un de ces minerais est la monazite. A Madagascar, il existe des réserves minières important comme la monazite.

En général, la monazite est une terre rare phosphatée et un minéral accessoire dans la pegmatite. Elle trouve beaucoup d'applications dans le domaine de la céramique, luminophore, catalyseur,...

Dans cette partie, nous nous contenterons de connaître les compositions minéralogiques et la stabilité thermique de nos échantillons.

II- Préparations de minerai de monazite

II-1) Matériels

- Concasseur
- Séparateur magnétique
- Broyeur
- Tamis

II-2) Méthodes

II-2-1) Prélèvement des matières premières

Dans notre travail, nous allons étudier deux échantillons différents.

Tous les deux sont collectés dans le musée de Géologie Ampandrianomby, mais leur différence seront leur origine.

L'échantillon 1 que l'on note E1 vient de Beraketa. C'est un minerai brut qui contient beaucoup d'impuretés. En effet, des étapes d'enrichissement sont nécessaires comme la table à secousse, la séparation magnétique... Il est sous forme de bloc

Le second échantillon E2 est presque pur mais nous n'avons pas ses coordonnées géologiques. Il se présente sous forme de grain.

- E1 : monazite brute
- E2 : monazite quasi pur

II-2-2) Méthode d'enrichissement par le séparateur magnétique

Cette méthode est purement mécanique. Nous avons vu précédemment que l'enrichissement se fait par la table à secousse et le séparateur magnétique.

Aucun de notre échantillon n'est passé dans la table à secousse mais seulement l'échantillon E2 est passé par le séparateur magnétique.

Cet enrichissement se fait à l'OMNIS.

Cette technique consiste à séparer les éléments magnétiques et non magnétiques d'un matériau sous l'action d'un champ magnétique.

La première étape a pour but d'éliminer la magnétite présente dans le minerai à l'aide d'un appareil manuel.

La seconde étape fait par un appareil magnétique alimenter par un courant électrique. Cet appareil comporte deux auges qui évacuent spontanément les éléments magnétiques par l'un et les non magnétiques par l'autre. L'intensité du courant est réglable à l'aide d'un microampèremètre selon la pureté de l'échantillon.



Figure 6: Microampèremètre

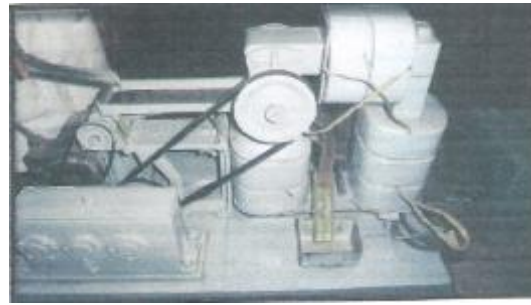


Figure 7 : Séparateur magnétique

Le résultat est donné dans le tableau 13 suivant qui est obtenu à partir de la fraction de 369g de l'échantillon E2 initiale.

| Fraction (en A) | 0,5 | 1 | 1,5 | 2 | 2,5 | 3 | 3,5 | Magnétite | Non magnétique |
|-----------------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|-----------|----------------|
| Poids (g) | 0,205 | 0,476 | 0,3096 | 0,4744 | 0,5753 | 0,642 | 5,6075 | 0,043 | 360,67 |

Tableau 12 : fraction de minéral de monazite en fonction de l'intensité

Nous remarquons que le poids des éléments magnétiques augmente quand l'intensité du courant appliqué croît. Or à partir de 2A, le minéral est presque pur.



a)



b)



c)



d)



e)



f)



g)



h)

Figure 8 : Fractions de minerai de monazite E2

Les figures 12- b) à h) montrent les fractions magnétiques. L'intensité du courant varie de 0,5 A à 3,5A. Ces fractions sont récupérées à chaque monté de l'intensité de 0,5A.

La figure 12-a) représente la magnétite arraché lors de la séparation manuelle.

II-2-3) Broyage

Le broyage a pour but de rendre poudre le minerai jusqu'à l'obtention d'une taille très fine. Pour cela, le type et le temps de broyage conditionne la taille de grain contenu dans ce poudre. Il y a de nombreux types de broyage mais dans notre étude, nous faisons les broyages par vibrobroyeur à disque et broyeur à gatte.

Le broyage fait en trois étapes :

- La première étape consiste à faire le concassage à main à l'aide d'un marteau. Cela permet de fragmenter les échantillons afin de faciliter le concassage dans la machine. La taille des agrégats est environ de 70 mm.
- La seconde étape concerne le concassage à la machine par le concasseur à mâchoire du produit issu de la première étape. La dimension du produit est en moyenne égale à 5 mm.
- La troisième étape consiste à faire la micronisation de l'échantillon pour avoir une poudre inférieure de 200 μm .

Vibrobroyage à disque

Ce type de broyage consiste à broyer le l'échantillon à l'aide des divers disques qui vibrent horizontalement.

La granulométrie de l'échantillon de départ ne doit pas dépasser 5 à 15 mm. Le broyage est fait par voie sèche.

Le produit à broyer est introduit dans un récipient de broyage. Sous l'action des vibrations, le produit devient homogène.

La taille de grain dépend de la durée de broyage. Dans notre cas, le temps de broyage est fixé à 45mn.

Mortier agate

Ce type de broyage consiste à pulvériser les poudres après le séchage et la calcination des produits.

Nous allons montrer la différence entre la poudre brute et la poudre enrichi sur les figures suivantes.



Figure 9 : Poudre brute de E1



Figure 10 : Poudre de la monazite enrichi E2

La couleur de la poudre différencie ses deux minerais.

La poudre de la monazite brute a pour couleur jaune grisâtre. Par contre, la poudre du minerai enrichi prend la couleur jaune blanchâtre.

De plus, le poids de la poudre du minerai enrichi est plus pesant par rapport à la poudre brute.

II-2-4) Granulométrie des poudres

Cette étude permet de donner les pourcentages pondéraux des grains qui constituent les poudres en fonction de sa dimension. Nous intéressons alors à une analyse granulométrique par tamisage.

L'échantillon est passé dans une série des tamis de dimensions de mailles décroissantes. Donc, Le principe consiste à déterminer la masse de matière retenue sur les tamis.

L'échantillon est placé à la partie supérieure des tamis. Par l'effet de vibration de la colonne de tamis, nous obtenons les classements des grains.

Les parties de l'échantillon retenues sur un tamis sont appelées refus et les parties passant à travers les mailles d'un tamis sont appelés tamisas.

Les refus cumulés sont obtenus par l'addition de la masse de refus entre les successions des mailles.

L'étude granulométrique des poudres obtenues par ces deux types de broyage en faisant le tamisage est donné dans le tableau 14 ci-dessous.

| | Echantillon 1 | Echantillon 2 |
|-------------------------------|---------------|---------------|
| Dimension (en μm) | Refus (g) | Refus (g) |
| +250 | 0,381 | 0,4323 |
| +125 | 79,2681 | 8,1727 |
| +100 | 98,080 | 113,565 |
| +90 | 0,2761 | 70,5513 |
| +80 | 2,1823 | 48,415 |
| +50 | 1,3977 | 30,540 |
| -50 | 0,2687 | 3,6162 |

Tableau 13 : Dispersion des grains de poudre de E1 et E2

Ce résultat est obtenu par le tamisage de 187,0g de l'échantillon 1 et 284,1g de l'échantillon 2.

| Tamis (µm) | Refus (g) | Refus cumulés (g) | Refus cumulés (%) | Tamisas cumulés (%) |
|------------|-----------|-------------------|-------------------|---------------------|
| 250 | 0,381 | 0,381 | 0,20 | 99,8 |
| 125 | 79,2681 | 79,6491 | 42,59 | 57,41 |
| 100 | 98,080 | 177,7291 | 95,04 | 4,95 |
| 90 | 0,2761 | 178,0052 | 95,19 | 4,84 |
| 80 | 2,1823 | 180,1875 | 96,35 | 3,65 |
| 50 | 1,3977 | 181,5852 | 97,10 | 2,9 |
| fond | 0,2687 | 181,8539 | 97,25 | 2,75 |

Tableau 14 : Résultat de l'analyse granulométrique de l'échantillon E1

La perte peut calculer par la relation suivante :

$$Perte = \frac{M - S}{M} * 100$$

M : c'est la masse initiale de l'échantillon

S = R_n + P : C'est la somme de masse de refus cumulé R_n et la masse du fond.

Pour l'échantillon 1, la perte est égale à 2,6%

Nous donnons aussi le résultat pour l'échantillon 2.

| Tamis (µm) | Refus (g) | Refus cumulés (g) | Refus cumulés (%) | Tamisas cumulés (%) |
|------------|-----------|-------------------|-------------------|---------------------|
| 250 | 0,4323 | 0,4323 | 0,15 | 99,85 |
| 125 | 8,1727 | 8,605 | 3,03 | 96,97 |
| 100 | 113,565 | 122,17 | 43,00 | 57,00 |
| 90 | 70,5513 | 192,72 | 67,83 | 32,17 |
| 80 | 48,415 | 241,13 | 84,87 | 15,13 |
| 50 | 30,540 | 271,67 | 95,62 | 4,38 |
| fond | 3,6162 | 275,29 | 96,90 | 3,10 |

Tableau 15 : Résultat de l'analyse granulométrique de l'échantillon E2

La perte correspondant à ce matériau est de 1,8%.

La taille de grain est comprise entre 100 à 125µm. La grande quantité de grain se trouve dans cette intervalle pour l'échantillon 1.

Pour l'échantillon 2, nous trouvons une grande quantité dans l'intervalle de 80 à 100 μ m. Nous pouvons déduire que le type de broyage pour l'échantillon 2 est favorable du point de vue taille de grain.

III- Caractérisation des poudres de monazite : [3; 13; 19]

III-1) Caractérisation des poudres par la fluorescence X

- **Principe**

Sous l'effet photoélectrique, l'énergie du photon incident excite les couches profondes de l'atome (couches K, L, ...). Ainsi, cette excitation provoque une lacune sur ces couches puisqu'un électron est arraché lors de cette excitation suivi d'une émission des raies fluorescence X.

Nous distinguons la formation des lacunes sur les divers couches :

- Si la lacune apparaît sur la couche K, la raie X obtenue est de série K.
- Si elle apparaît sur la couche L, nous avons une raie de série L.

L'émission d'un photon est associée par une fréquence ν , caractéristique de l'élément étudié.

Cette série peut distinguer comme suit :

| Série K ($K\alpha$ et $K\beta$) | Série L ($L\alpha$, $L\beta$...) |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| $K\alpha_1$ | $L\alpha_1$ |
| $K\alpha_2$ | $L\beta_1$ |
| $K\beta_1$ | $L\gamma$ |
| $K\beta_2$ | |

Tableau 16 : Les différentes séries de raies.

La notation $K\alpha$ indique qu'un électron de la couche L va remplir la couche K.

Pour $K\beta$, il faut remplir la couche K par un électron venant de la couche M.

Il est à remarquer que la fluorescence X a la possibilité de capter les éléments de $Z = 13$ à $Z = 92$.

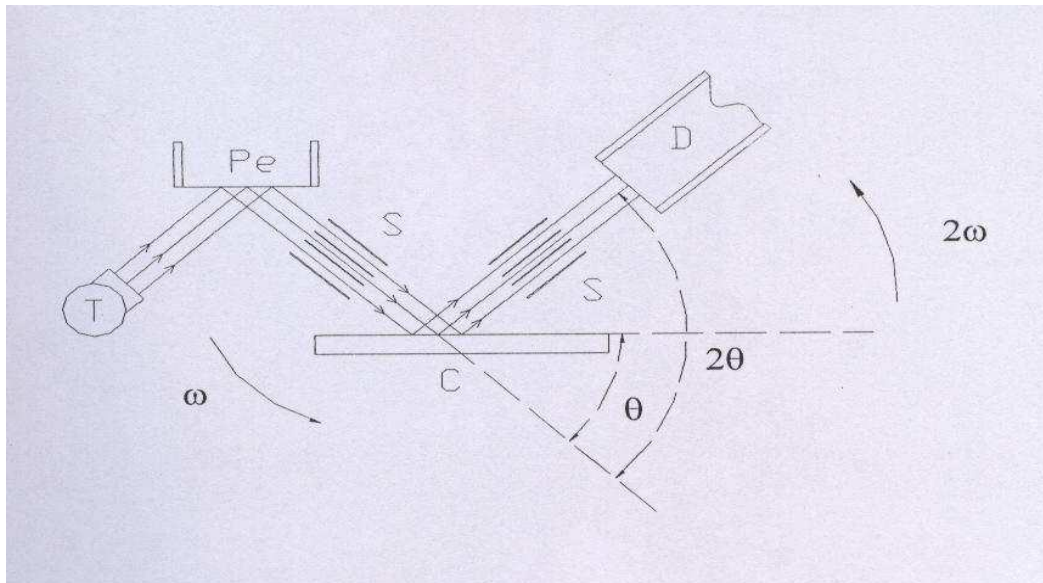
Pour déterminer ces éléments, il faut baser sur les deux paramètres suivants qui sont caractéristiques de la fluorescence X :

- La fréquence ν
- L'intensité I

La relation entre ces paramètres est donnée dans l'annexe.

- **Appareillage et fonctionnement**

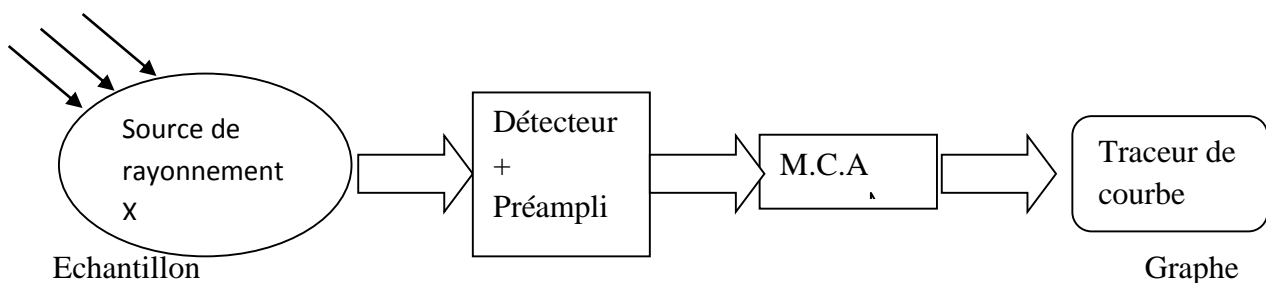
Le schéma suivant montre le principe de la spectroscopie par fluorescence X.



T : tube rayon X primaire
 Pe : porte échantillon
 S : fentes de Sollers
 C : cristal analyseur
 D : détecteur

Figure 11 : Principe de la spectrométrie par fluorescence X

Sa mode de fonctionnement peut généraliser dans la figure suivante.



MCA : Multi Canal Analyseur

Figure 12 : Schéma de fonctionnement d'un spectrométrie de fluorescence X

III-2) Caractérisation des poudres par la diffraction des rayons X

- Principe

Les rayons X utilisés sont des radiations électromagnétiques de très courte longueur d'onde comprise entre 0,1 à 10Å.

Les faisceaux de rayons X sont diffracté par l'échantillon à certain angle Θ .

Il existe plusieurs types de spectrométrie mais la plus utilisée est la spectrométrie de diffraction de rayons X de Debye – Scherrer. Dans ce type, l'échantillon est une poudre cristalline. Comme dans toute la spectroscopie, la spectroscopie de diffraction de rayons X correspond à deux étapes :

- Détermination de la direction de la diffraction mesurée par l'angle Θ . Elle est donnée par la relation de Bragg

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\Theta$$
 - n : nombre entier désignant l'ordre de diffraction
 - λ : longueur d'onde du rayonnement X
 - d_{hkl} : distance entre le plan réticulaire où h, k, l sont les indices de Miller
 - Θ : angle de réflexion ou angle de Bragg
- Détermination de l'intensité de diffraction.

L'intensité de diffraction est définie par la relation du facteur de structure F_{hkl}

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp - 2\pi i(hX_j + kY_j + lZ_j)$$

f_j : facteur de diffraction atomique

h, k, l : indices de Miller

X_j, Y_j, Z_j : coordonnées de l'atome j

- Appareillage

Le schéma de l'appareillage est montré dans la figure suivante

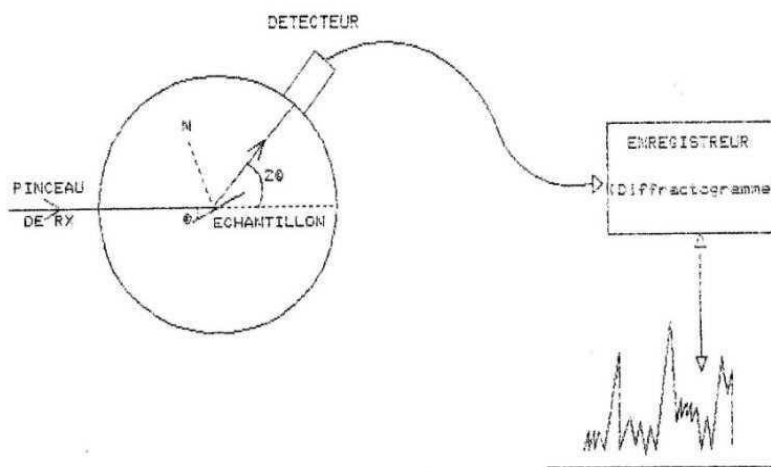


Figure 13 : Schéma de l'appareillage de la diffraction RX

III-3) Caractérisation des poudres par l'analyse thermique

III-3-1) Caractérisation des poudres par l'analyse thermogravimétrique

Elle consiste à mesurer la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température. Lors d'un chauffage autrement dit l'élévation progressive de la température, le matériau subit une diminution de masse due à une décomposition ou à un départ d'eau par exemple.

L'ATG est donc une analyse quantitative.

L'appareillage est indiqué dans la figure suivante.

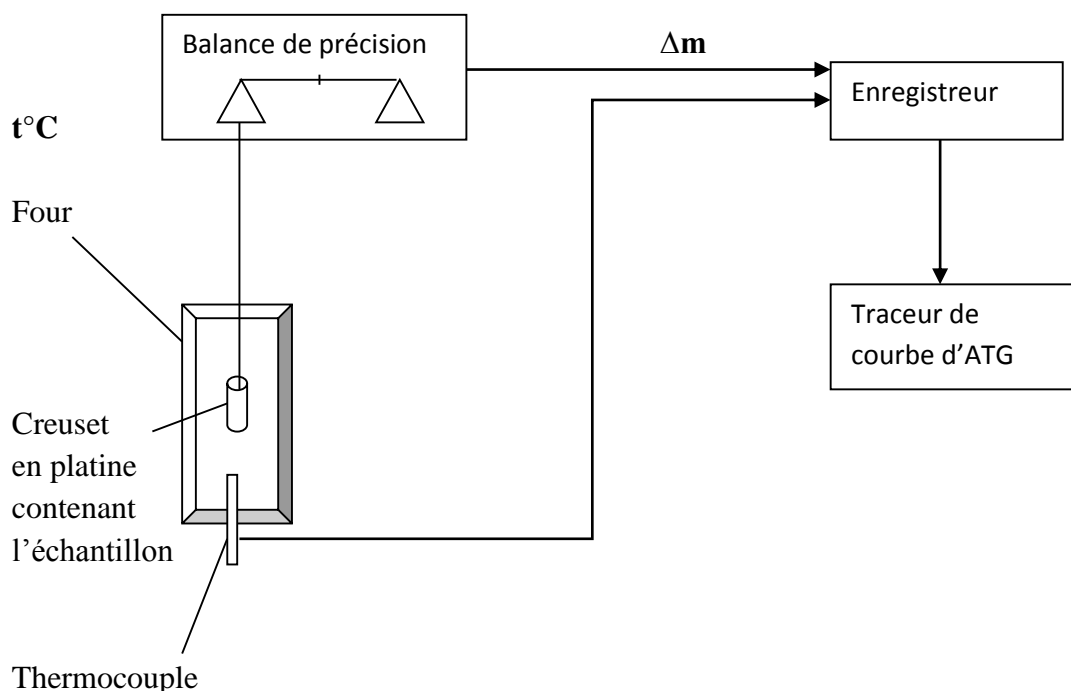


Figure 14 : Schéma de principe de l'analyse thermogravimétrique

III-3-2) Caractérisation des poudres par l'analyse enthalpique différentielle et Analyse thermique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle est une technique déterminant la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Lors d'un chauffage ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur : la DSC permet de déterminer la température de cette transformation et de quantifier la chaleur.

Il en a de même pour l'ATD : c'est une technique mesurant la différence de température entre un échantillon et une référence en fonction de la température ou du temps.

Or il est possible de coupler l'ATG avec la DSC et ATG avec ATD.

VI- Traitement thermique du minerai de monazite

IV-1) Matériel

- Fours à haute température

IV-2) Méthodes

L'étude de traitement thermique correspond à l'essai au frittage d'un matériau de monazite. Nous avons effectué deux essais à température différent : calcination et cuisson à haute température.

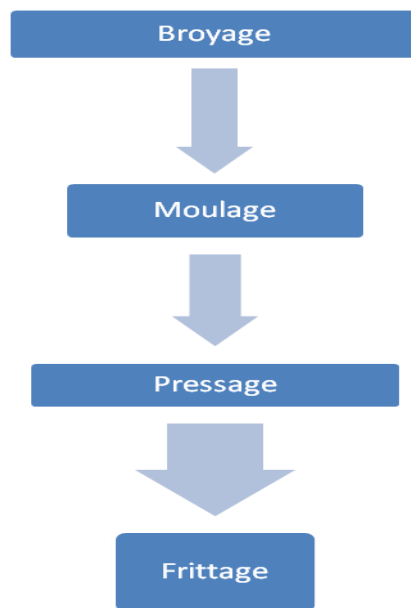
Cette étude a pour but de densifier le matériau en remarquant la cohésion entre les grains sous l'effet de température. De ce fait, il y a une partie de l'échantillon qui se fond, entraînant le durcissement du matériau lors d'un refroidissement.

Le principe de frittage est commun pour tout type de matériau.



Les étapes sont courantes : le broyage, le moulage, calcination si nécessaire, pressage, le frittage.

Nous résumons ces étapes dans le diagramme suivant :



Condition expérimentale

- Broyage : Nous avons utilisé les poudres broyées dans le paragraphe précédent.
- Mise en forme

Nous préparons tout d'abord une pâte pour faciliter le moulage. Elle est ensuite introduite dans le moule de forme carré. Le pressage est manuel aussi.

- Séchage

Après le démoulage suivi d'un séchage, la pièce prend la forme désirée et commence à se durcir.



Figure 15-a: Pièce sèche de E1



Figure 15-b : Pièce sèche issue de E2

- Frittage

La cuisson est réalisée dans un four programmable, capable de monter jusqu'à 1200°C, mais nous n'avons pas atteint ce maximum de température.

En effet, les paramètres influençant le résultat sont la température et le temps de cuisson ou aussi temps de palier.

La durée de cuisson est de six heures. Le four est programmé ($3^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ environ) pour atteindre la température de 1000°C pendant six heures. Le refroidissement dure une nuit. La poudre brute commence à frittée même à 1000°C .



Figure 16-a : Pièce frittée de E1



Figure 16-b : Pièce frittée de E2

PARTIE C: RESULTATS ET DISCUSSIONS

I- RESULTATS DES CARACTERISATIONS DES POUDRES DE MONAZITE

I-1) ANALYSE D'UN RADIONUCLEIDE

Cette analyse concerne le minerai contenant un élément radioactif. En termes de radiotoxicité, c'est la radiation émise par l'échantillon radioactif qui provoque des effets néfastes pour l'homme. On entend alors par radiotoxicité, la capacité de nuisance d'une certaine quantité de matière radioactive. Son évaluation correspond à la mesure de dose reçue par une personne subissant une radiation. Cette dose est exprimée en sievert (Sv).

L'activité du radionucléide peut convertir en une dose à l'homme en la multipliant par un facteur de dose et en tenant compte du métabolisme des radionucléides dans l'organisme, de la nature et de l'énergie des rayonnements,...

Dans notre cas, la monazite contient une quantité variable de thorium qui est radioactif. Cet élément a une période radioactive élevée. Nous allons rapporter les différentes radioactivités dans l'annexe.

Le débit de dose de l'échantillon est donné dans le tableau III-3 suivant.

| Echantillons | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|------------------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|
| Poids (g) | 0,205 | 0,476 | 0,3096 | 0,4744 | 0,5753 | 0,642 | 5,6075 | 0,043 | 360,67 |
| Débit de dose ($\mu\text{Sv/h}$) | 0,36 | 0,4 | 0,4 | 0,38 | 0,44 | 0,27 | 0,77 | 0,39 | 8 |

Tableau 17 : Analyse des radionucléides des fractions de E2

L'échantillon que nous avons analysé est l'échantillon enrichi à l'aide d'un séparateur magnétique.

Les échantillons 1 à 7 sont les fractions de l'échantillon E2 lors de la séparation magnétique. Nous avons remarqué que les valeurs de débits de leurs doses sont inférieures à $1 \mu\text{Sv/h}$, sauf pour l'échantillon 8 avec une valeur de $8 \mu\text{Sv/h}$. C'est une valeur correspondante à la valeur de dose d'un élément non magnétique issu de la séparation magnétique. Cette technique n'est pas suffisante pour déterminer l'activité des minerais mais elle peut donner seulement la dose que nous avons absorbée lors de la manipulation de ce minerai.

I-2) ANALYSE PAR FLUORESCENCE X

Nous avons analysé 4 échantillons différents : E1 et E2 que nous avons décrit précédemment.

Les deux autres échantillons sont :

- E1 : Monazite brute
- E2 : Monazite quasi pure
- E3 : monazite brute cuite à 1000°C
- E4 : monazite enrichie cuite à 1000°C

Nous présentons ci-dessous les spectres de fluorescence X de chaque échantillon.

Les paramètres indiqués sur les courbes sont la longueur d'onde λ (nm) sur l'axe des ordonnées et l'intensité I ($I = f(2\theta)$) sur l'abscisse. Après le scan de ces courbes, on obtient les résultats qui indiquent les éléments détectés; les nouvelles courbes illustrent les éléments présents sur l'échantillon en précisant leurs intensités en fonction de l'angle 2θ .

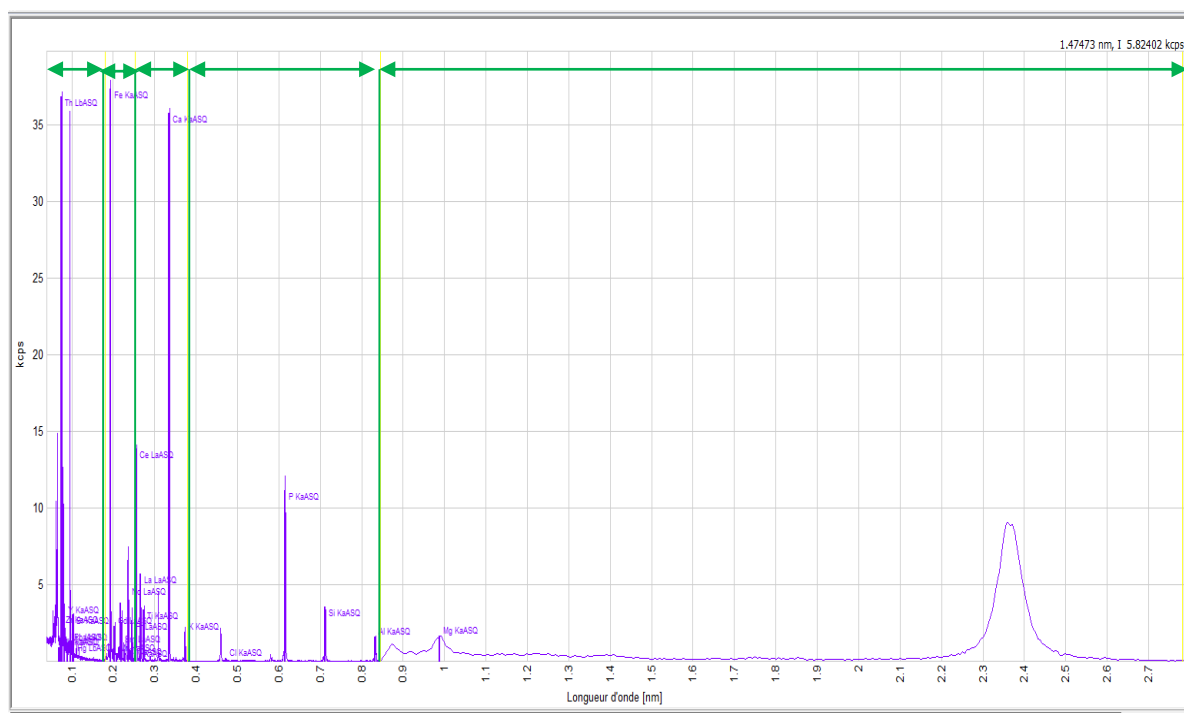


Figure 17 : Spectre de Fluorescence X de l'échantillon 1

Pour le dépouillement de ce spectre, nous faisons le zoom de chaque domaine de scan. Le résultat est donné dans le tableau suivant avec les attributions des raies de fluorescence X.

| Eléments | | Raie fluorescente | Angle 2θ (°) | Concentrations Elémentaires (%) |
|----------|---------|----------------------|------------------------|---------------------------------------|
| Z | Symbole | | | |
| 20 | Ca | K α | 193 | 18,3 |
| 58 | Ce | L α | 79 | 17,2 |
| 15 | P | L α | 89,4 | 14,4 |
| 90 | Th | L β | 31 | 9,17 |

| | | | | |
|----|----|------------|-------|-------|
| 26 | Fe | K α | 57,5 | 8,73 |
| 57 | La | L α | 83 | 7,77 |
| 14 | Si | K α | 108,9 | 6,34 |
| 60 | Nd | L α | 72,2 | 5,96 |
| 13 | Al | K α | 144,5 | 3,26 |
| 59 | Pr | L α | 75,4 | 2,46 |
| 22 | Ti | K α | 66 | 1,64 |
| 19 | K | K α | 136,7 | 1,04 |
| 12 | Mg | K α | 19,85 | 0,981 |
| 64 | Gd | L α | 61,1 | 0,857 |
| 62 | Sm | L α | 66,3 | 0,607 |
| 35 | Br | K α | 42,8 | 0,327 |
| 92 | U | L α | 37,2 | 0,238 |
| 39 | Y | K α | 33,8 | 0,215 |
| 82 | Pb | L β | 40,4 | 0,214 |
| 40 | Zr | K α | 32 | 0,179 |
| 17 | Cl | K α | 65,5 | 0,148 |
| 23 | V | K α | 76,9 | 73ppm |

Tableau 18 : Eléments caractérisés par Fluorescence X de l'échantillon E1.

Pour les autres échantillons, les processus sont les mêmes que nous faisons sur l'échantillon 1. En revanche, la comparaison des résultats est indiquée dans le tableau ci-après, en donnant les concentrations des éléments détectés.

| Oxydes | Concentrations des oxydes | | | | |
|--------|---------------------------|----------|-------|----------|--|
| | Nos résultats | | | | Travail de BETHLEHEM STEEL CORPORATION |
| CaO | E1 | E2 | E3 | E4 | |
| CaO | 18,3 | 1,44 | 18,7 | 1,67 | |
| CeO2 | 17,2 | 32,6 | 16,2 | 32 | 21,30 |
| P2O5 | 14,4 | 13,5 | 14,3 | 12,9 | |
| ThO2 | 9,17 | 15,6 | 8,44 | 15,3 | 8 |
| Fe2O3 | 8,73 | 0,33 | 8,68 | 0,242 | |
| La2O3 | 7,77 | 14,7 | 7,75 | 14,2 | 15,81 |
| SiO2 | 6,34 | 1,43 | 7,54 | 1,87 | |
| Nd2O3 | 5,96 | 11,6 | 5,97 | 10,8 | 13,04 |
| Al2O3 | 3,26 | 0,000952 | 3,65 | 0,25 | |
| Pr6O11 | 2,46 | 4,32 | 2,01 | 3,8 | 3,30 |
| TiO2 | 1,64 | 0,000072 | 1,44 | 0 | |
| K2O | 1,04 | 0 | 1,38 | 0 | |
| MgO | 0,981 | 0 | 0,913 | 0 | |
| Gd2O3 | 0,857 | 1,09 | 0,57 | 1,35 | 0,73 |
| Sm2O3 | 0,607 | 1,47 | 0,601 | 1,11 | 1,39 |
| UO2 | 0,238 | 0,501 | 0 | 0,592 | |
| Y2O3 | 0,215 | 0,313 | 0,175 | 0,35 | |
| PbO | 0,214 | 0,506 | 0,23 | 0,329 | |
| ZrO2 | 0,179 | 0,000357 | 0,187 | 0,000158 | |
| V2O5 | 0,000073 | 0 | 0 | 0 | |

Tableau 19: Concentrations des éléments dans les quatre échantillons.

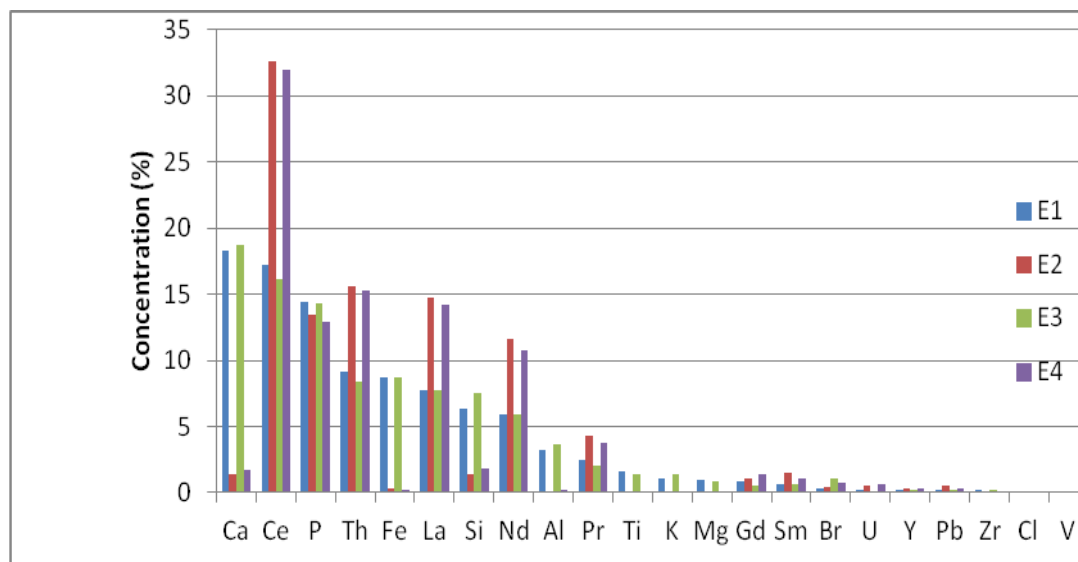


Figure 18: Répartition des concentrations des éléments dans les quatre échantillons

- E1 : Monazite brute
- E2 : Monazite quasi pure
- E3 : monazite brute cuite à 1000°C
- E4 : monazite enrichie cuite à 1000°C

Interprétation :

Les éléments de terre rares :

Dans ces résultats, nous trouvons que tous les minerais présentent des éléments de terre rare mais leurs proportions sont variables dans les quatre échantillons.

Dans E2, les terres rares légères (Ce, La, Nd, Pr, Gd, Sm) prédominent. La répartition des résultats informe que E2 contient 65,75% de terre rare (en somme), mais pour E1, il ne comporte que de 34,85%.

Donc nous pouvons tirer que l'enrichissement par la méthode mécanique telle que la séparation magnétique, table à secousse, peut éliminer les impuretés partiellement. Il a un taux d'enrichissement environ de 60%.

Pour E2, sa propriété est portée par le cérium qui a la structure de CePO_4 .

Il y a aussi d'un élément de terre yttrique comme l'yttrium mais en faible pourcentage.

Les éléments radioactifs et phosphore :

Dans notre échantillon, ces éléments sont détectés. Les éléments radioactifs sont le thorium et l'uranium (sauf dans E3). La présence de ces éléments radioactifs est confirmée par l'analyse d'un radionucléide.

L'attribution de thorium dans notre échantillon est variable : 15,6% pour E2 et 9,17% pour E1.

Les autres éléments :

Pour E1, il y a beaucoup d'impuretés qui s'associent à la monazite, conditionnés par leur formation géologique. Nous citons les impuretés comme le fer (altéré dans la magnétite), le calcium (dans les apatites), le titane (dans l'ilménite), le zirconium (dans le zircon), le silicium (dans le quartz), l'alumine...

Nos résultats peuvent comparer avec le travail de BETHLEHEM STEEL CORPORATION. Ainsi, les éléments de terres rares sont remarquables. Dans ce cas, l'oxyde de cérium est le plus abondant avec un taux moyen de 23,3%.

I-3) ANALYSES THERMIQUES PAR ATG-ATD

Le résultat de notre échantillon est donné dans le tableau suivant :

| Echantillon | Température (°C) | Attribution | Δm (mg) | Type |
|-------------|------------------|----------------|-----------------|---------------|
| E1 | 27 | Déshydratation | 1,5 | Endothermique |
| | 74 | Déshydratation | 1 | Endothermique |
| | 180 | Déshydratation | 0,5 | Endothermique |
| | 590 | Déshydratation | 0,5 | Endothermique |
| | 850 | Non attribué | 0,25 | Endothermique |

Tableau 20 : Résultat de l' ATG-ATD

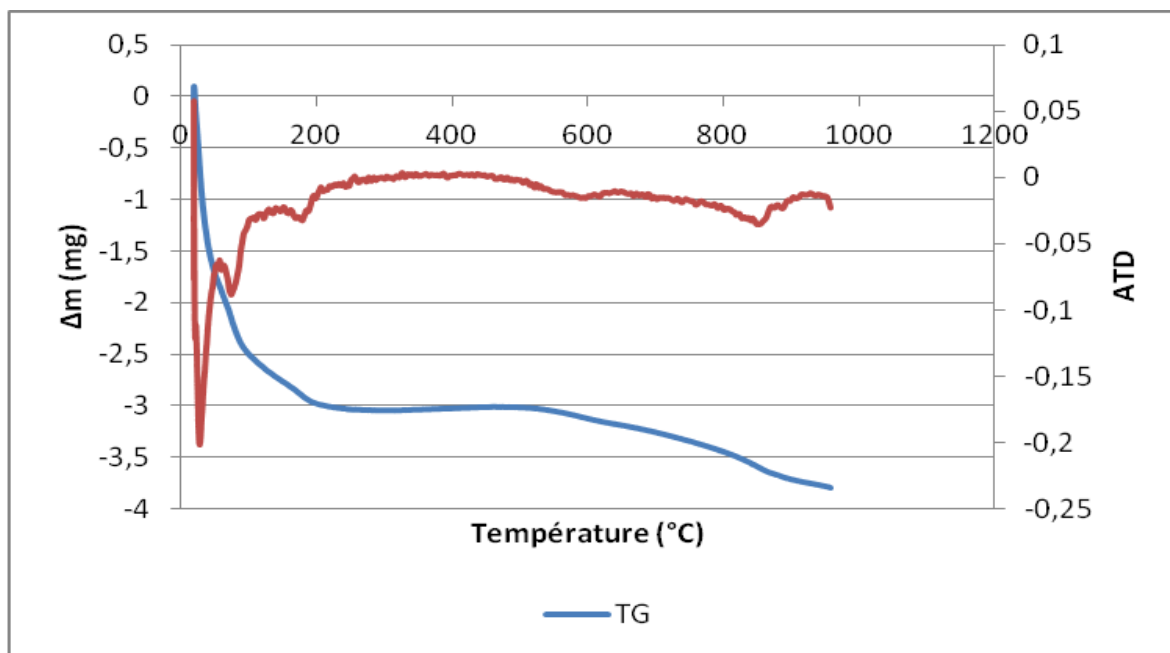


Figure 19: Courbe ATG, ATD de l'échantillon E

Interprétation :

Notre résultat présente cinq pertes de masses indiquées sur la courbe ATG.

- La première, la seconde et la troisième perte de masse se situent sur la plage de température de 18 à 200°C. Elles correspondent aux déshydratations des eaux de surface non liés à la structure ou bien l'eau libre. Ces déshydratations se ressemblent au départ de l'eau conditionnée par l'environnement ou l'empreinte de stockage de l'échantillon. Nous remarquons aussi que ce phénomène est associé à une transformation endothermique 27°C. La perte de masse observée est environ de 3mg. Elle commence à 18°C et se termine à 200°C.
- La quatrième perte de masse débute vers 500°C et se ralentie vers 800°C. Elle est en rapport au départ des composés organiques et aussi les eaux interstitiels fortement liés à la structure. Nous remarquons aussi une transformation endothermique vers 590°C.
- La dernière perte de masse est localisée à 800 à 958°C. Elle est accompagnée à des transformations endothermiques vers 850°C. Cette décomposition n'est pas attribuée.

I- 4) CARACTERISATION DES POUDRES PAR DRX

La caractérisation par DRX est destinée seulement pour l'échantillon E1. Le résultat est converti en Excel et nous obtenons le diffractogramme suivant.

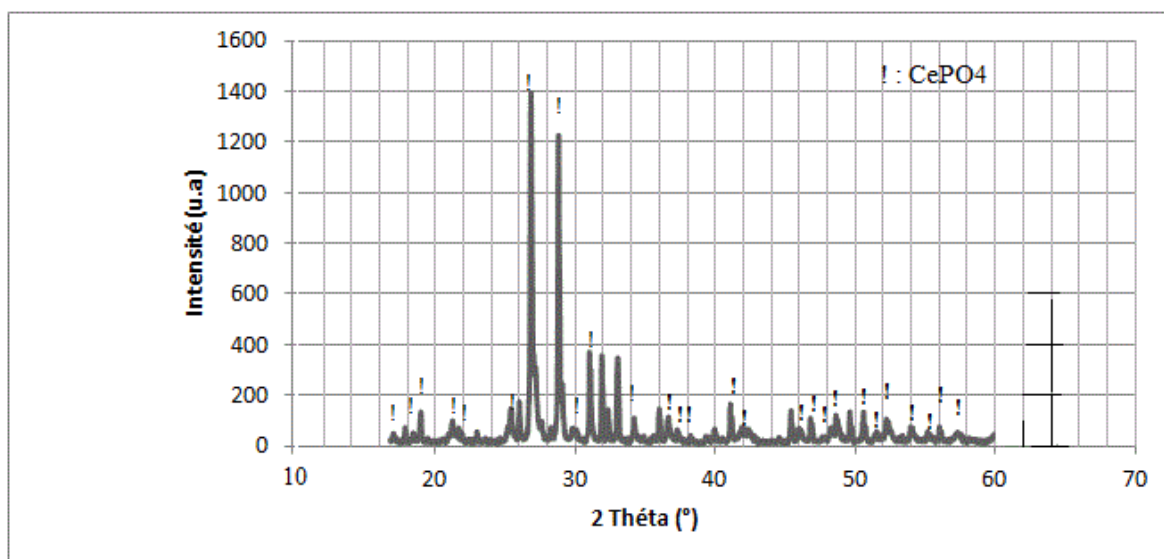


Figure 20: Diffractogramme RX de l'échantillon E1

Cette courbe est en rapport avec le résultat de la monazite synthétique CePO_4 et LaPO_4 [6-21] et celle donnée dans le JCPDS N° 32-0199.

Le résultat est résumé dans le tableau ci-après :

| N° | Angle 2θ (°) | $\sin\theta$ | hkl | Intensité |
|----|---------------------|--------------|------|-----------|
| 1 | 16,96 | 0,147 | -110 | Tf |
| 2 | 17,78 | 0,154 | 110 | Tf |
| 3 | 18,9 | 0,164 | 011 | f |
| 4 | 21,18 | 0,184 | -111 | Tf |
| 5 | 21,62 | 0,187 | 101 | Tf |
| 6 | 25,36 | 0,219 | 020 | f |
| 7 | 26,8 | 0,232 | 200 | TF |
| 8 | 28,76 | 0,248 | 120 | F |
| 9 | 29,8 | 0,257 | 210 | f |
| 10 | 30,98 | 0,267 | 012 | f |
| 11 | 31,86 | 0,274 | | f |
| 12 | 32,3 | 0,278 | | f |
| 13 | 33 | 0,284 | | f |
| 14 | 34,18 | 0,294 | -202 | f |
| 15 | 35,98 | 0,309 | | f |

| | | | | |
|----|-------|-------|------|----|
| 16 | 36,64 | 0,314 | -212 | f |
| 17 | 37,26 | 0,319 | | Tf |
| 18 | 38,22 | 0,327 | | Tf |
| 19 | 39,94 | 0,341 | | Tf |
| 20 | 41,08 | 0,351 | 031 | f |
| 21 | 41,88 | 0,357 | -103 | Tf |
| 22 | 45,42 | 0,386 | | f |
| 23 | 45,98 | 0,39 | 212 | Tf |
| 24 | 46,8 | 0,397 | 231 | f |
| 25 | 48,62 | 0,411 | -132 | f |
| 26 | 49,62 | 0,419 | | f |
| 27 | 50,6 | 0,427 | 023 | f |
| 28 | 51,54 | 0,435 | -322 | Tf |
| 29 | 52,24 | 0,44 | -303 | f |
| 30 | 53,96 | 0,453 | 321 | Tf |

Tableau 21 : Résultats du dépouillement du spectre de diffraction RX de E1.

Interprétation

Nous trouvons dans notre résultat tous les pics caractéristiques de la monazite synthétique CePO_4 . Notre échantillon adopte alors la structure de ce composé qui a une structure monoclinique.

Les pics maximaux apparaissent entre 26,8 et 28,76° qui correspond à des intensités respectives 1395,47 et 1228,17. Pour les monazites synthétiques, les pics caractérisant ces composés tournent autour de 28,4 à 29° [6]. La raie (120) existe dans notre résultat qui a une intensité forte.

Les paramètres cristallins a, b, c sont déduits à partir de ce résultat.

En utilisant la relation de Bragg, nous déduisons les valeurs des paramètres. Les angles sont : $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 103,54^\circ$

| Composé | Valeur | a (Å) | b (Å) | c (Å) | Réf JCPDS |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|-----------|
| LaPO ₄ | th | 6,837 | 7,077 | 6,509 | 32-0493 |
| CePO ₄ | th | 6,8004 | 7,0231 | 6,4717 | 32-0199 |
| | cal | 6,898 | 7,0304 | 6,48 | |

Tableau 22 : Paramètres de mailles de E1

Nous confirmons dans cette partie que notre échantillon appartient à la monazite-Ce.

II- RESULTAT DE L'ESSAI DE TRAITEMENT THERMIQUE PAR FRITTAGE

Nous avons fait la cuisson de deux échantillons E1 et E2.

- E1 : Monazite brute

- E2 : Monazite quasi pure

Pour les deux échantillons, la température de frittage est différente.

Pour E1, il change de couleur à 800°C mais la température de notre traitement est de 1000°C. A cette température, notre échantillon présente une dureté importante mais cette mesure n'a pas été effectuée.

Donc, nous pouvons déduire que la température de frittage de la monazite brute ne doit pas dépasser 1200°C.

Pour E2, Il ne se fritte pas à 1000°C et il est assez dur.

La pureté de minerai influence alors le frittage d'un matériau.

III- DISCUSSION

Pour mieux étudier le minerai de monazite, il faut faire l'enrichissement soit par la méthode chimique soit par la méthode mécanique. Cette dernière méthode concerne l'enrichissement par table à secousse et par séparateur magnétique. Elle est avantageuse car c'est une méthode simple disposée à l'élimination des impuretés comme les magnétites et les autres éléments magnétiques.

Après l'enrichissement, il y a une grande différence en se référant sur la teneur en terre rare. Cet écart atteint 30,93% qui est une valeur non négligeable.

Lors du traitement thermique, la pureté de l'échantillon a influencé aussi la température de cuisson.

Pour le minerai brut, la température de traitement (cuisson) est environ de 1000°C mais ne doit pas dépasser 1200°C. Des essais ultérieurs montrent que pendant l'analyse de ce minerai par DSC jusqu'à 1400°C, avec une vitesse de chauffage de 5°/min, l'échantillon fond. Par contre, pour le minerai enrichi dudit pur, on peut le traiter avec la condition que nous citons avec la DSC précédemment.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail montre l'étude de minerai de monazite. De ce fait, la caractérisation se fait sur ce minerai en utilisant l'analyse par Fluorescence X, par l'ATG-ATD et par DRX. Nous avons fait alors des analyses qualitatives, quantitatives et aussi structurales.

D'une part, le résultat lors d'une expérimentation donnée par la fluorescence X indique les éléments majeurs et traces dans notre échantillon. La majeure partie est la terre rare légère appartenant à la terre rare cérique. Elle a un taux de 34,85 à 65,78%. L'élément radioactif comme le thorium a aussi été détecté avec une proportion de 9,17 à 15,6%.

D'autre part, la stabilité thermique de la monazite est vérifiée par l'analyse thermique différentielle. Elle a une température de fusion élevée donc il est possible de réaliser un matériau réfractaire à partir de ce minerai grâce à sa réfractarité élevée.

Du point de vue structurale, elle a une structure monoclinique vérifiée par la DRX et les paramètres cristallins sont $a = 6,898 \text{ \AA}$; $b = 7,034 \text{ \AA}$; $c = 6,4878 \text{ \AA}$; $\beta = 103,54^\circ$.

Il est à noter que la présence d'un élément radioactif avec une quantité non négligeable influence l'utilisation de ce matériau. Cet élément radioactif a un effet néfaste pour la santé de l'homme donc il doit prendre des précautions lorsqu'il utilise la monazite.

Malgré tout, notre étude contribuera à la connaissance de la composition de notre minerai naturel qui est la monazite. L'exploitation ultérieure du minerai semble être intéressante afin d'extraire l'élément surtout les terres rares qui ont beaucoup d'applications dans le domaine technologique et aussi l'électronique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1]- Alain LEVEQUE- Patrick MAESTRO, Terres rares, Doc. J6 630, 20 pages.
- [2]- ANDRIAMANANTENA T.- Evolution de la minéralisation en monazite le long de la vallée de l'Ifaho du massif de Manangotry (chaines Anosyennes) jusqu'à la côte dans les environs de Taolagnaro, mémoire de fin d'étude d'ingénieur, ESPA, Université d'Antananarivo, 108 p, (2008).
- [3]- ANDRIAMANDIMBISOA N.- Etude Technico - Financière de montage d'une unité de laboratoire d'analyse des terres rares au département de génie chimique de l'école supérieure polytechnique d'Antananarivo (E.S.P.A), Mémoire de fin d'étude d'ingénieur, Université d'Antananarivo, 89p. (2008).
- [4]- ARUL-DHAS, Synthèse de AlPO_4 , LaPO_4 et KTiOPO_4 par Flash combustion, Journal Russe de la Chimie Appliquée, **202**: 137-141, (1993).
- [5]- BESAIRIE (H.)- Gites minéraux de Madagascar, Ann. Géol. de Madagascar.Serv.Mines, Vol I, Fasc. n°XXXIV, (1966)
- [6] – BREGIROUX D., Synthèse par voie solide et frittage de céramiques à structure monazite, Application au conditionnement des actinides mineurs, Thèse de doctorat, Université de Limoges, n° 59, 227 p., (2005)
- [7]- E. GARDES- Diffusion du Plomb dans la monazite, Thèse de doctorat, Université de Toulouse III, 224p, (2006).
- [8]- Guillaume HEISBOURG, Synthèse, caractérisation et études cinétique et thermodynamique de la dissolution de ThO_2 et des solutions solides $\text{Th}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{U}, \text{Pu}$), thèse de doctorat, Université Paris XI ORSAY, 242 p., (2003).
- [9] - HIKICHI, Y. and NOMURA, T. Melting temperatures of monazite and xénotime. Journal of the American Ceramic Society **70**(10), C252-C253, (1987).
- [10]- Jean FLAHAUT, Eléments de terres rares, Edition Masson, (1998).
- [11] - L.A. BOATNER, J.C. SALES - Radioactive Waste Form for the Future C. EWING , p. 495 – 564 – ISBN 0-444-87104-7, (1988).
- [12]- Le thorium est-il une réponse pour fournir une énergie propre?, Rapport de l'ISIS, 34 p., (2011).
- [13]- M. Clément, Contribution au développement de l'industrie minière extractive (Valorisation des grosses mines) par la caractérisation physico-chimique approfondie des minerais sables d'ilménite de Madagascar Sud-Est (Fort-Dauphin) : par spectrométrie de fluorescence X, par spectrométrie d'énergie gamma, par spectrométrie de diffraction RX, par analyse granulométrique, Thèse de doctorat, Faculté des Sciences, Université d'Antananarivo, 204 p., (2011)

[14]- MINISTERE DE L'INDUSTRIE, DE L'ENERGIE ET DES MINES. Plan Directeur d'Actions pour la mise en valeur des ressources du sol et du sous-sol de Madagascar, première phase, Première Partie, Service Géologique Antananarivo, Loc. A.2267, 540p, (1985).

[15] – OFFICE PARLEMENTAIRE D'EVALUATION DES CHOIX SCIENTIFIQUES ET TECHNOLOGIQUES, Etude de faisabilité de la saisine sur « les enjeux stratégiques des terres rares », 73p, (2014).

[16]- Olivier TERRA, Incorporation d'actinides tétravalents dans trois matrices phosphatées : britholite, monazite/brabantite et Phosphate-Diphosphate de Thorium (β -PDT), thèse de doctorat, Université Paris Sud XI, 258 p., (2005).

[17]-PARK, H. D. and KREIDLER, E. Equilibre de phase dans le système La_2O_3 - P_2O_5 . Journal of the American Ceramic Society 67(1), 23-26, (1984).

[18]- Procédé de fabrication de composés de type monazite dopés ou non en actinides et application au conditionnement des déchets radioactifs riches en actinides et en lanthanides, Fascicule de Brevet Européen (EP O 862 542 B 1), 15 p, (2002).

[19]- RABIBISOA D., Conception et réalisation d'un système de Gestion de base de données des matières premières pour céramique à Madagascar, Thèse de doctorat, ESPA, Université d'Antananarivo, 160 p., (2005)

[20]- RAVONIARISOA Clarisse, contribution à la connaissance de la Géologie de la Bastanésite d'Ankaditany Marovoalavo, mémoire d'ingénieur, ESPA, université d'Antananarivo, 91p, (2002).

[21] – Sandrine Lucas, Synthèse et comportement thermique (stabilité et frittage) des phosphates de terres rares cériques ou yttriques, thèse de doctorat, Université de Limoges, n° 12,166 p., (2003).

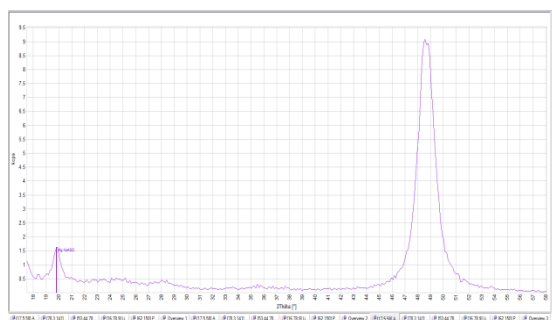
[22]-Yuiag Ni- John M.Hughes- ANTHONY N. Mariano, Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures, American Mineralogist, Vol. 80, pages 21-26, (1995)

REFERENCES WEBOGRAPHIQUES

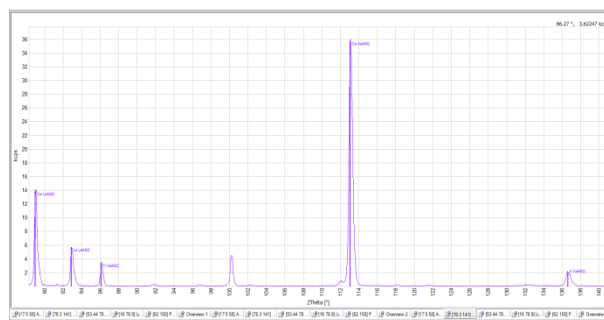
[23]- www.stc.fr/donnees/mine/tera/textera.htm
www.scei-concours.org/tipe/sujet_2002/chimie_2002.pdf
http://www.achats-industriels.com/fiche_savoir/poudre.asp
<http://fr.wikipedia.org/wiki/Frittage>

ANNEXE 1

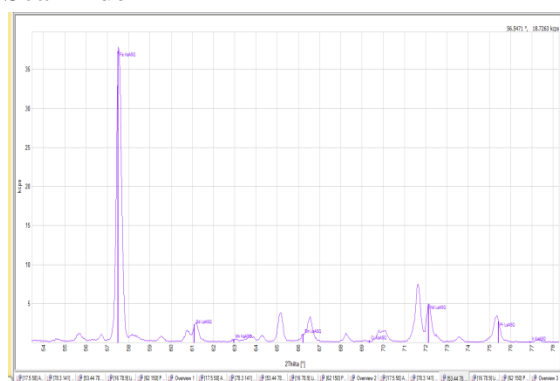
Scans de la spectrométrie par Fluorescence X de la monazite brute



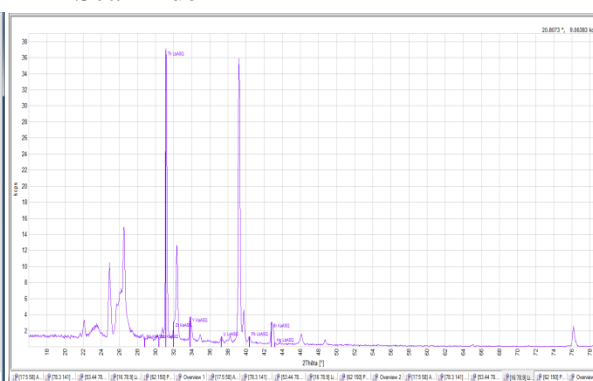
Scan 1 de E1



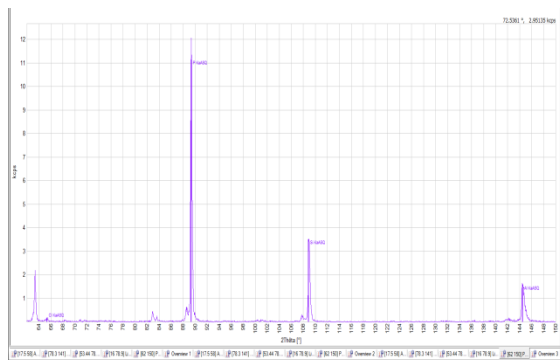
Scan 2 de E1



Scan 3 de E1



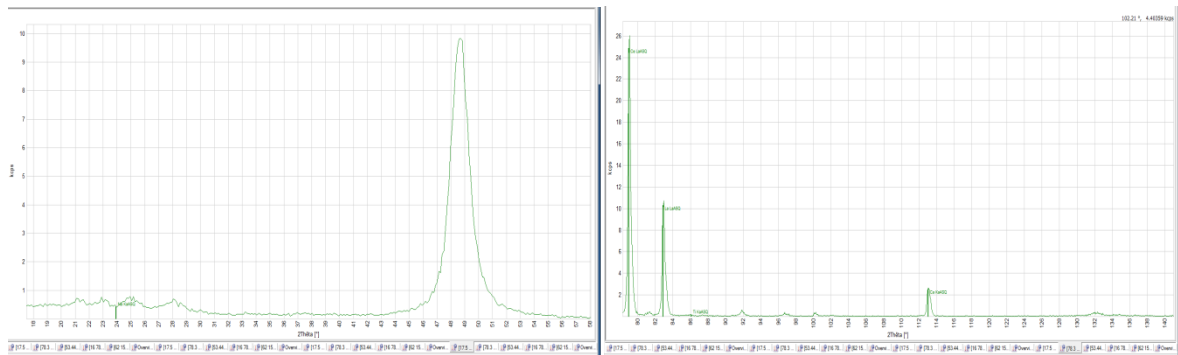
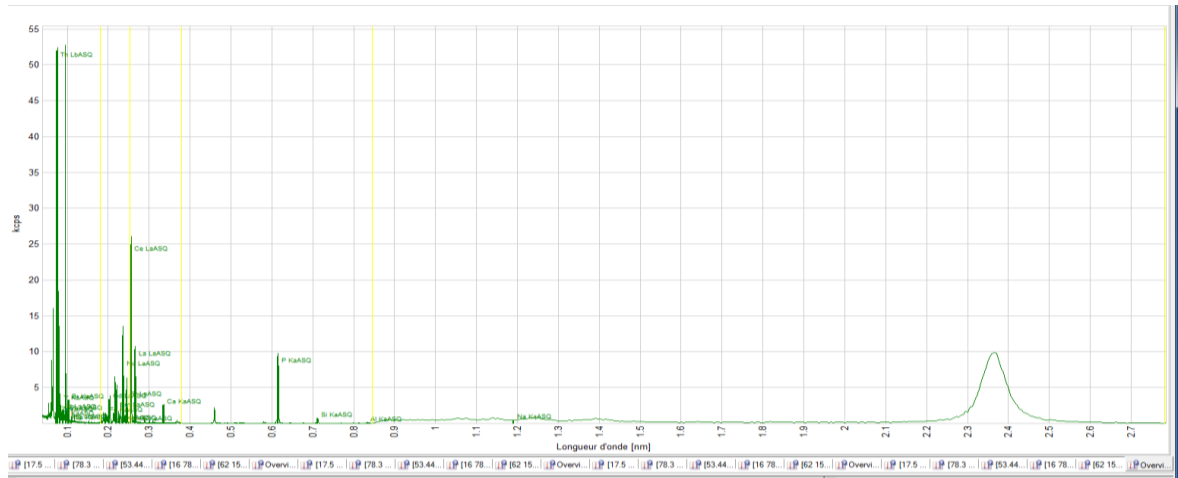
Scan 4 de E1



Scan 5 de E1

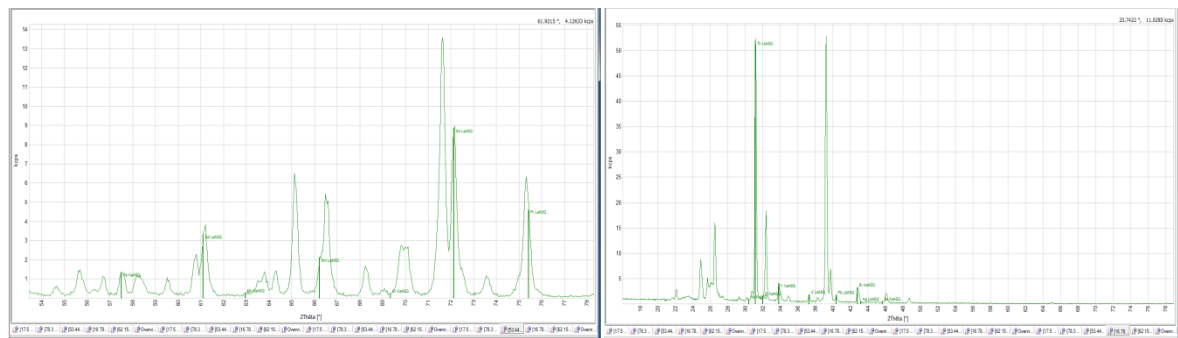
ANNEXE 2

Spectrométrie par Fluorescence X de l'échantillon enrichi (E2) .



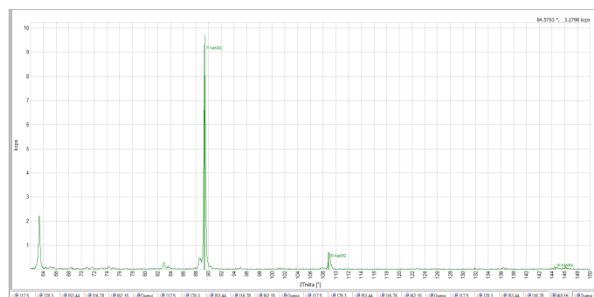
Scan 1 de E2

Scan 2 de E2



Scan 3 de E2

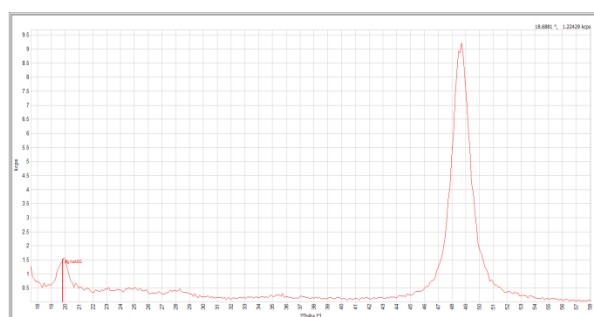
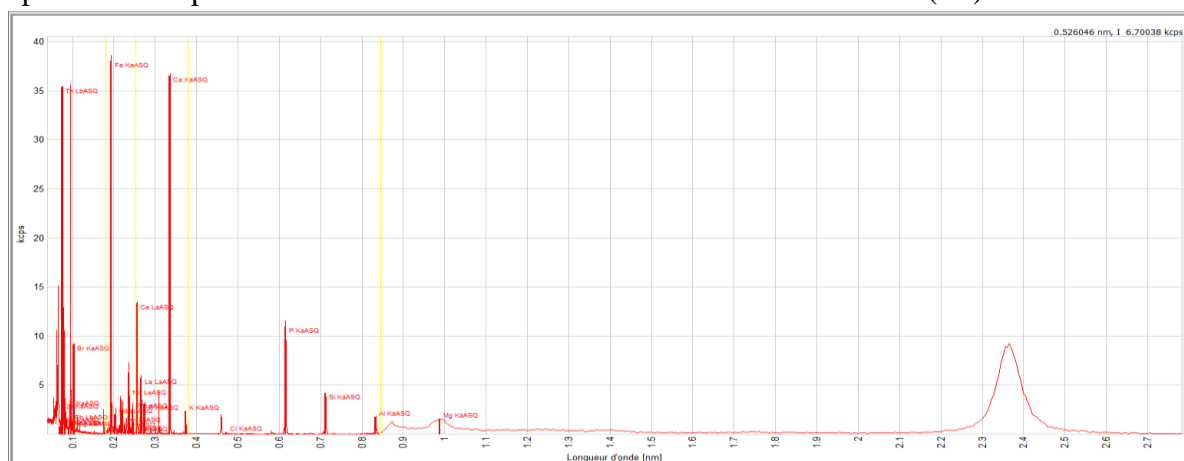
Scan 4 de E2



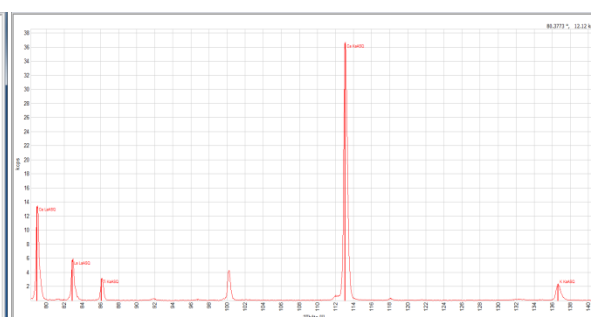
Scan 5 de E2

ANNEXE 3

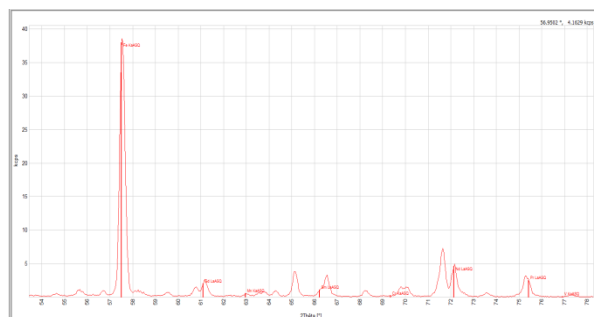
Spectrométrie par Fluorescence X de l'échantillon brute traité à 1000°C (E3).



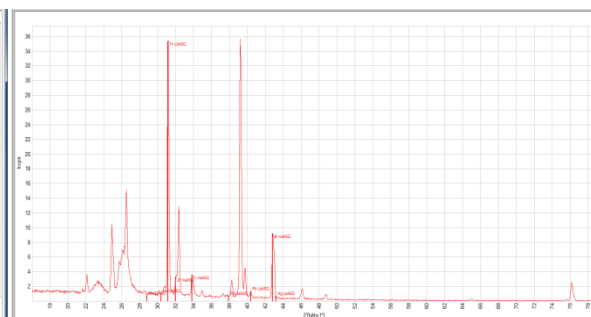
Scan 1 de E3



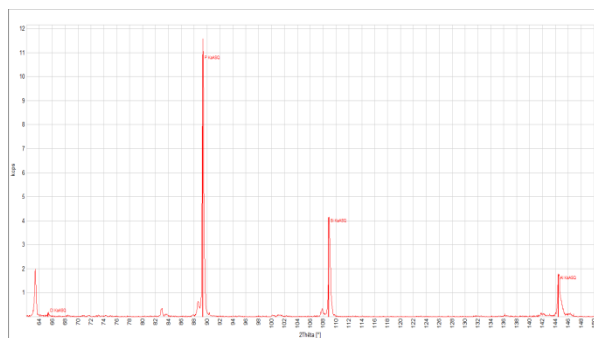
Scan2 de E3



Scan 3 de E3



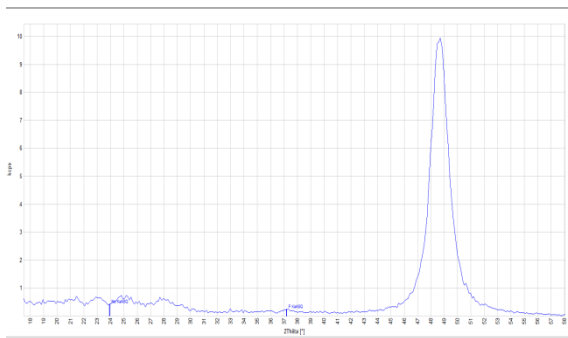
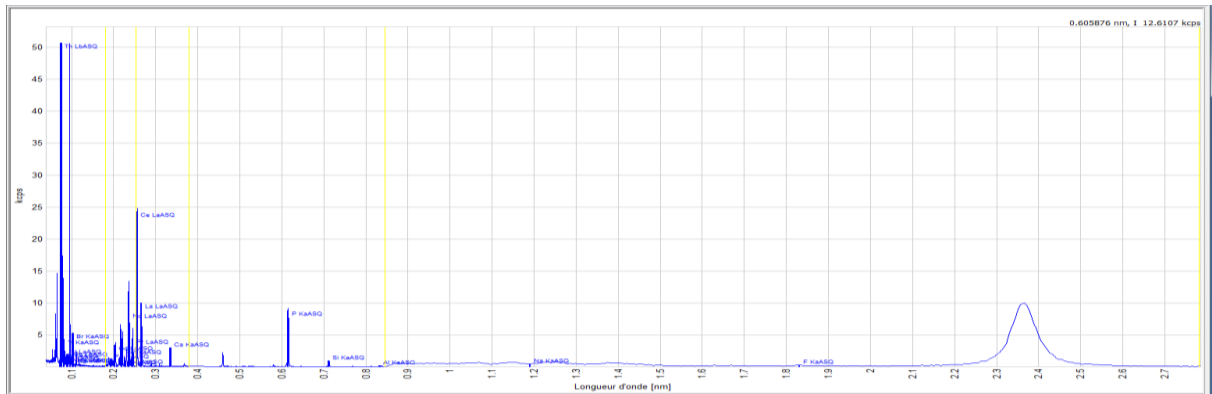
Scan 4 de E3



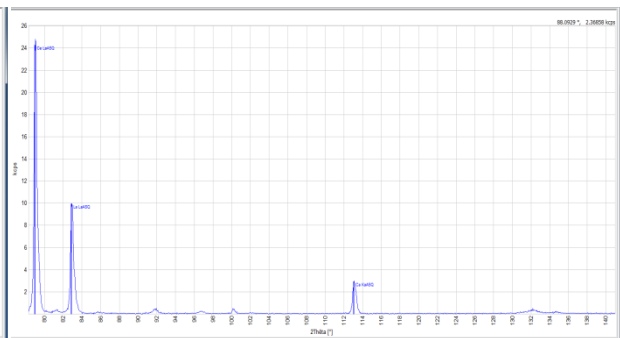
Scan 5 de E3

ANNEXE 4

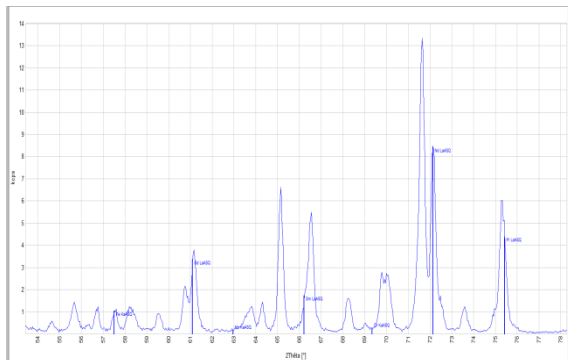
Spectrométrie par Fluorescence X de l'échantillon enrichi traité à 1000°C (E4)



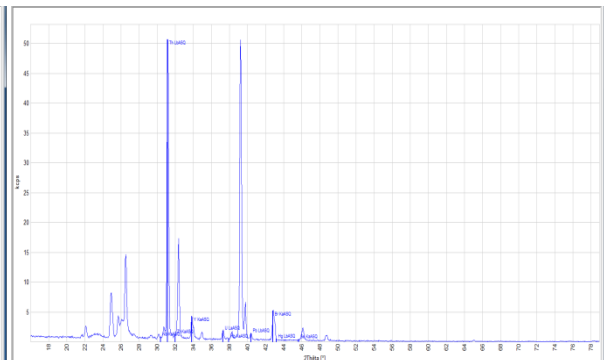
Scan 1 de E4



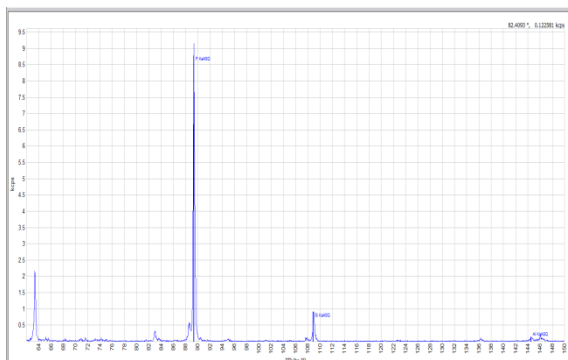
Scan 2 de E4



Scan 3 de E4



Scan 4 de E4



Scan 5 de E4

ANNEXE 5

- Calcul du volume de la maille :

$$V = a \times b \times c \times \sin \beta$$

où a, b, c sont les paramètres de maille.

- Calcul de la densité

$$d = \frac{MZ}{NV}$$

M est la masse molaire ;

Z : nombre d'unité structurale par maille

N : nombre d'Avogadro

V : Volume de la maille

ANNEXE 6

- Calcul de la fréquence γ du photon X :

$$\gamma^{1/2} = a (Z - b)$$

- **Son intensité**

$$I_I = S_i \cdot A_i \cdot C_i$$

I_I : intensité de la raie

S_i : sensibilité de la chaîne de comptage

A_i : facteur d'absorption du rayonnement X

C_i : concentration de l'élément dans l'échantillon

$$\text{Avec } \frac{\partial I}{\partial C} > 0$$

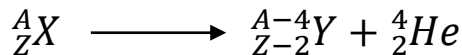
ANNEXE 7

➤ Les différents types de radioactivité plus connus

La radioactivité est la transformation d'un noyau instable que l'on appelle noyau père en un noyau stable ou proche de la stabilité dit noyau fils. Le noyau père est radioactif qui se désintègre en donnant le noyau fils appelé noyau radiogénique.

- Radioactivité α :

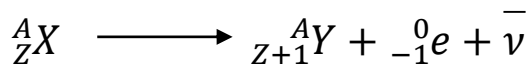
Lors de cette désintégration, un noyau d'hélium est émis par le noyau radioactif.



Cette transformation est spécialement pour les atomes très lourds.

- Radioactivité β^- :

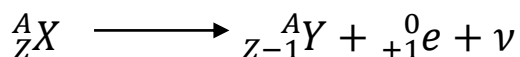
Elle correspond à l'émission d'un électron par le noyau radioactif par la transformation d'un neutron en un proton, un électron et un anti-neutrino.



Le noyau père et le noyau fils ont la même masse atomique mais ce dernier a capté un proton et perdu un neutron par rapport au noyau père.

- Radioactivité β^+ :

Elle correspond à l'émission d'un positron par le noyau radioactif. Lors de cette désintégration, un proton est transformé en un neutron, un positron et un neutrino



La masse atomique est la même pour les deux noyaux mais le noyau fils gagne un neutron et perd un proton.

➤ Loi de décroissance radioactive

Pour une réaction nucléaire, chaque noyau radioactif possède la même probabilité de se désintégrer par unité de temps. Cette loi peut traduire comme suit :

$$\lambda = - \frac{dN}{Ndt}$$

où N est le nombre de noyaux radioactif restant à l'instant t ;

λ : la constante radioactive qui dépend de la nature du noyau radioactif.

Titre : "CARACTERISATION ET ESSAI DE TRAITEMENT THERMIQUE PAR FRITTAGE DE LA MONAZITE DE MADAGASCAR"

Nombre de pages : 39

Nombre de figures : 20

Nombre de tableaux : 22

NOM et PRENOM : MINO RATSIMBASAMBOSON Sedra

Adresse : VJ 31E Ambohimandra, Antananarivo 101

E-mail : sedramino@gmail.com

Tél : 0337230154

RESUME

Le présent mémoire concerne la caractérisation et le traitement thermique par frittage de minerai de monazite de Madagascar. Il consiste à déterminer d'une part la composition minéralogique de ce minerai et d'autre part l'étude du comportement thermique par frittage.

L'analyse par la fluorescence X confirme que la monazite contient des éléments de terre rare (terre rare cérique) comme le cérium, le lanthane, le néodyme, le praséodyme, le samarium et le gadolinium avec un taux de 65,78%. Ce minerai est aussi constitué d'un élément radioactif comme le thorium avec un taux de 9,17 à 15,6%.

L'analyse par diffraction aux Rayon X nous a permis de vérifier que la monazite a une structure monoclinique.

Au cours du traitement thermique par frittage, la température de cuisson est variable. Pour le minerai brut, ce minerai commence à consolider vers 1 000°C. Par contre, pour le minerai quasi pur, il a besoin d'une température de 1 400°C.

Mots clés: Monazite, frittage, Fluorescence X, ATG-ATD, diffraction RX

ABSTRACT

The present report relates to the characterization and heat treating of Madagascar monazite ore sintering. It consists in determining on the one hand the mineralogical composition of the ore and secondly consideration of thermal behavior by sintering.

The analysis by X-ray fluorescence confirm that contains monazite rare earth elements (rare earth ceric) such as cerium, lanthanum, neodymium, praseodymium, samarium and gadolinium with a rate of 65.78%. This ore is also constituted by a radioactive element such as thorium with a rate of 9.17 to 15.6%.

The diffraction analysis of X-ray has allowed us to verify that the monoclinic monazite structure.

During the heat treatment by sintering, the firing temperature is variable. For the ore, this ore begins to consolidate to 1000° C. Against by, for almost pure ore, it needs a temperature of 1400° C.

Key words: Monazite, sintering, X-ray fluorescence, ATG-ATD, diffraction X-ray