

ÉTUDE PAR RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DES PHOSPHATES DE YOUSOUFIA : EFFET DE LA TEMPÉRATURE DE TRAITEMENT

A. BOUHAOUSS*, M. FERHAT*, H. ESTRADÉ SZWARCKOPF**, J. CONARD**

* Laboratoire de chimie physique générale, Département de chimie, Faculté des sciences de Rabat (Maroc).

** CROSOCl (CNRS), 1 B, rue de la Férollerie, 45071 Orléans-Cedex 2 (France).

RÉSUMÉ : Dans cet article sont exposés les résultats obtenus en résonance paramagnétique électronique (RPE) sur le phosphate naturel de Youssoufia (Maroc) contenant environ 3,4% de matière organique. L'évolution de la matière organique, en fonction de la température de traitement, est suivie grâce aux paramètres mesurés en RPE. Les résultats sont comparés à ceux obtenus sur les kérogènes. On trouve que cette matière organique ressemble à un précurseur de kérogène de la série III. On montre son évolution dans un diagramme dérivé de celui de Van Krevelen: $H/C = f(g)$.

I. Introduction

Les phosphates de Youssoufia (Maroc) ont une teneur d'environ 3,4% en matière organique dont 2,24% de carbone.

L'étude de la localisation de ces matières, que l'on suppose être à l'origine de la couleur noirâtre des phosphates, montre qu'elles sont présentes aussi bien dans l'apatite que dans les autres composés du minéral [1]. Cette étude montre également qu'elles peuvent être classées en trois catégories : les bitumes, les composés humiques et la cellulose [1].

La majeure partie de ces matières organiques n'est pas extractible par solvant organique. Cependant une partie pourrait être extraite par des solvants tel que le chloroforme ($CHCl_3$) dans un Soxhlet en chauffant à une température voisine de 70°C. Nous avons constaté qu'on a extrait à peu près le 1/5 de la matière organique totale contenue dans les phosphates de Youssoufia [2, 3].

L'analyse chimique de la matière organique extraite révèle que celle-ci contient environ 330 ppm de vanadium qui se trouve présent en partie sous forme de VO^{2+} [2]. Cet ion constitue par conséquent une bonne sonde paramagnétique.

Ainsi, l'étude que nous avons réalisée par spectroscopie RPE et ENDOR révèle que celui-ci se

trouve sous forme de vanadyle porphyrine [4] dont la taille moyenne est de 14 Å comme l'a confirmé l'étude du mouvement moléculaire [5].

La présence de ces matières organiques constitue une gêne pour la préparation industrielle de l'acide phosphorique. Elles donnent naissance, lors de l'attaque sulfurique, à la présence de mousses, ce qui rend plus difficile la séparation par filtration de l'acide phosphorique et du sulfate de calcium [1].

Dans la présente étude nous nous sommes intéressés à caractériser la matière organique non extractible par solvant organique. Son comportement vis-à-vis de la température nous a fait penser aux propriétés RPE des kérogènes [6] : une étude détaillée de la raie de RPE, des matières organiques des phosphates a été entreprise. Cette étude consiste à suivre l'évolution du facteur g, de la largeur et de la forme de la raie, du nombre de centres paramagnétiques et des temps de relaxation T_1 et T_2^* vis-à-vis de la température de traitement (HTT) sous atmosphère inerte.

* Le dosage global du carbone et de l'hydrogène a été réalisé par analyse élémentaire dans des conditions appropriées [2].

II. Mode opératoire.

Nous avons effectué les mesures sur des quantités voisines d'échantillon (quelques dizaines de milligrammes de phosphate naturel de Youssoufia). Une pyrolyse sous atmosphère d'argon a été faite dans un four Adamel préalablement étalonné.

Nous avons appliqué à chaque échantillon une montée régulière en température, puis un palier de trois heures environ ; chaque pyrolyse durant sept heures au total. Une fois refroidi, l'échantillon est introduit dans un tube de quartz et étudié en RPE en présence d'air à température ambiante. Afin de rechercher un éventuel effet de l'oxygène, nous avons effectué un dégazage préalable à une température de 200°C pour les échantillons, 200, 400, ..., 900°C déjà préparés (ce chauffage est destiné à favoriser le départ des matières volatiles absorbées) en effectuant un vide de l'ordre de 10^{-5} torr pendant sept heures. Après dégazage, les tubes en quartz sont scellés en absence de tout gaz puis étudiés à nouveau par RPE [2].

III. Résultats expérimentaux.

Les spectres RPE ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre «Bruker-ER 420» fonctionnant en bande X dont la fréquence est voisine de 9,5 GHz.

Le traitement thermique crée des radicaux libres à l'état solide dans des systèmes aromatiques en même temps se dégagent des matières volatiles.

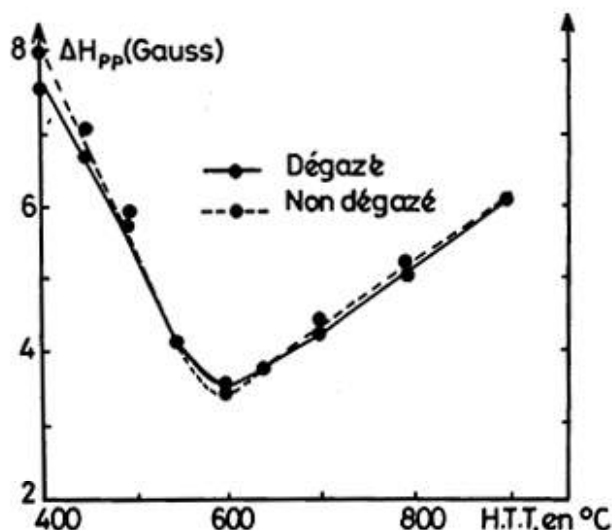


Figure 1 : Variation de la largeur de raie ΔH_{pp} en fonction de H.T.T. du phosphate de Youssoufia dégazé et non dégazé.

1) Largeur et forme de raie.

En pratique, on mesure sur la dérivée du signal d'absorption la largeur de raie de pic à pic notée ΔH_{pp} [7].

Sur la figure 1 nous avons porté la largeur de raie ΔH_{pp} en fonction de la température de traitement (HTT). On constate, pour les échantillons non dégazés et les échantillons dégazés, que ΔH_{pp} décroît jusqu'à environ 600°C où elle présente un minimum puis croît de nouveau. Les deux courbes de la figure 1 se superposent, ce qui veut dire que «l'effet oxygène» est nul ; autrement dit, les matières organiques des phosphates de Youssoufia ne présentent pas assez de porosité pour absorber les molécules d'oxygène de l'air.

Sur la figure 2, nous avons tracé, après normalisation, quatre courbes expérimentales de RPE obtenues à différentes HTT. On constate qu'à partir de 500°C la raie prend une forme purement lorentzienne [2].

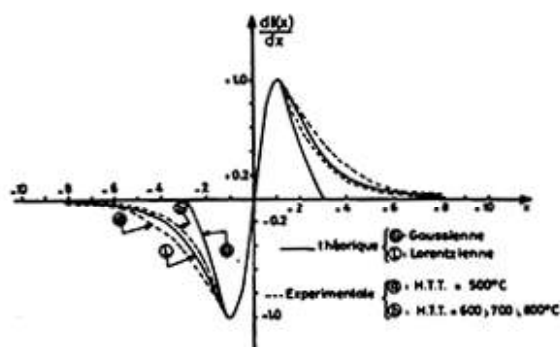


Figure 2 : Formes des courbes limites, dérivées des raies d'absorption en R.P.E., comparées aux courbes expérimentales.

2) Nombre de centres paramagnétiques N_S .

Pour la mesure de N_S , nous avons utilisé la méthode de la double cavité et double intégration ; l'échantillon étalon est le coke de saccharose ($N_S = 6 \times 10^{19}$ spins/g).

La courbe représentant la variation du nombre de centres paramagnétiques avec la HTT (figure 3) à la même forme que pour les kérogènes et les carbonisats de basse température [8]. Le nombre de spins par gramme de substance organique est de l'ordre de $0,5 \times 10^{19}$ à 450°C ; il passe par un maximum vers 600°C ($N_S = 4 \times 10^{19}$ spins/g).

3) Temps de relaxation spin-réseau T_1 et spin-spins T_2^* .

T_1 a été déterminé par la méthode de saturation selon la relation de Portis [8] :

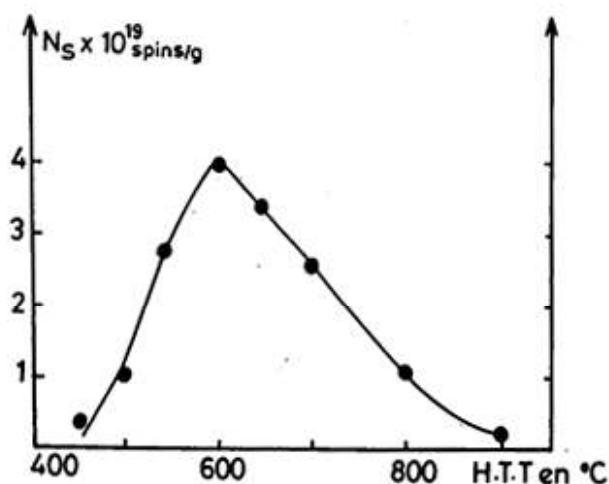


Figure 3 : Variation du nombre N_S de centres paramagnétiques en fonction de la H.T.T. du phosphate de Youssoufia. N_S a été mesuré par la méthode de la double cavité et double intégration.

$$T_1 T_2 = \frac{1}{\gamma^2 H_{IS}^2}$$

γ : rapport gyromagnétique.

H_{IS} : amplitude du champ d'irradiation déterminée par la méthode de saturation en prenant le saccharose comme étalon [2].

Les signaux RPE donnés par nos échantillons sont facilement saturables : cette propriété est observée également dans le cas des kérogènes et des carbones de basse température dont le temps de relaxation T_1 est d'autant plus grand que la température de traitement est plus basse (figure 4) [2].

A partir de l'inverse de la largeur de raie on a pu calculer T_2^* et non T_2 , puisqu'on a affaire à des raies inhomogènes (figure 5). T_2^* est calculé avec l'approximation que la raie est lorentzienne ce qui est bien vérifié à partir de 500°C (figure 2). Or, dans le cas le plus fréquent d'une raie inhomogène, on tient compte du fait que $T_2 > T_2^*$ (car $\Delta H_{1/2} < \Delta H_{1/2}^*$) pour transformer la relation de Portis :

$$\frac{1}{\gamma^2 H_{IS}^2 \text{ (raie homogène)}} = T_1 T_2 > T_1 T_2^*$$

d'où :

$$T_1 < \frac{1}{T_2^* \gamma^2 H_{IS}^2 \text{ (raie inhomogène)}}$$

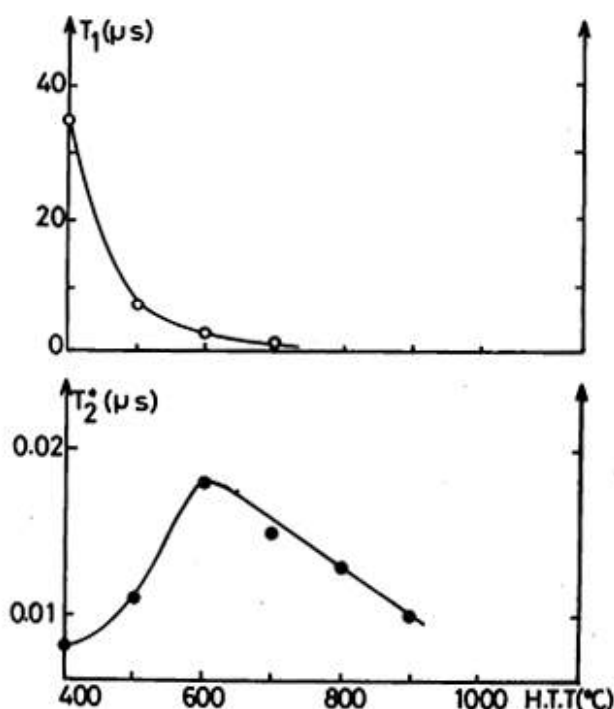


Figure 4 : Variation des temps de relaxation T_1 et T_2 en fonction de la H.T.T. du phosphate de Youssoufia.

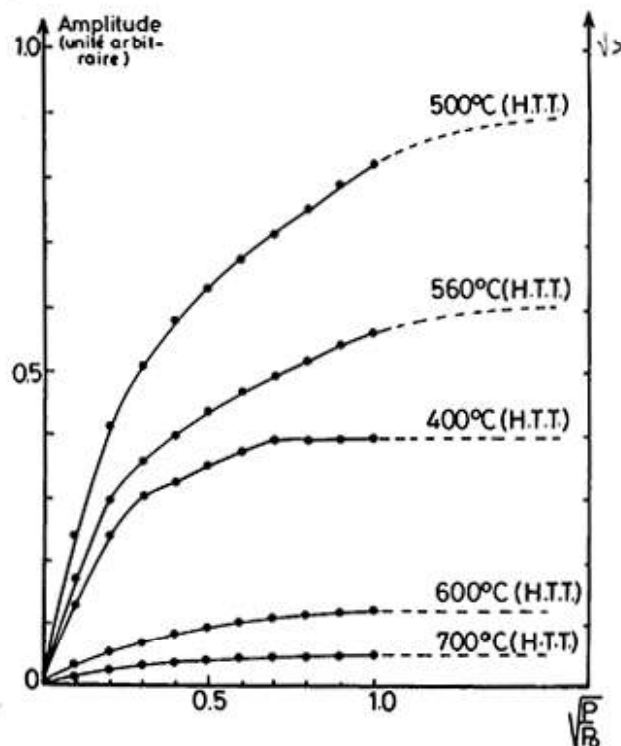


Figure 5 : Courbes de saturation à différentes H.T.T. du phosphate de Youssoufia.

H.T.T.	200	300	400	500	600	700	800	900
$g \pm 0,0002$	2,0046	2,0042	2,0038	2,0032	2,0029	2,0028	2,0028	2,0027
H/C*	1,47	1,00	0,71	0,77	0,55	3,38	3,38	0,55

Ainsi, les valeurs de T_1 obtenues seront des valeurs par excès [2].

Nous avons porté sur le même diagramme T_1 et T_2^* en fonction de la HTT (figure 4). On constate qu'on a toujours T_1 très supérieur à T_2^* et que l'état conducteur ($T_1 = T_2$) ne peut pas être atteint à la température de 900°C qui est la température limite à laquelle nos mesures étaient possibles [2].

4) Facteur g et dosage du carbone et de l'hydrogène.

Le tableau suivant regroupe, aux erreurs expérimentales près, les valeurs du facteur g et celles du rapport atomique H/C* en fonction de la température de traitement.

On constate que le facteur g décroît beaucoup, mais son anisotropie est à peine décelable (légère asymétrie à 400°C HTT). Le rapport atomique H/C diminue régulièrement en fonction de la HTT jusqu'à 600°C. Mais pour 700 et 800°C HTT il atteint une valeur anormalement élevée.

Or, la valeur du rapport atomique H/C dépend bien de la quantité des matières volatiles lors de la pyrolyse des phosphates ; c'est pour cette raison que nous avons pensé à l'analyse par IR des gaz émis. Nous avons observé que la pyrolyse des phosphates depuis 25 jusqu'à 900°C fait dégager

surtout à partir de 200°C H_2O , CO , CO_2 et CH_4 [2, 3]. La figure 6 représente en fonction de la température de traitement l'intensité intégrée des bandes d'absorption IR des gaz abondants comme CO_2 et CH_4 . On constate qu'aux environs de 700°C se situe le maximum du CO_2 . En effet, dans cette gamme de température la décarbonation du minerai phosphaté se manifeste effectivement par un dégagement important de CO_2 . Qualitativement, le départ de CO_2 correspond bien à un appauvrissement en carbone d'où la valeur importante de 3,38 pour H/C [2]. Il faut toutefois noter que pour exploiter rigoureusement cette corrélation, il faudrait isoler le kérogène, et en faire l'analyse élémentaire et structurale.

5) Classement de la matière organique insoluble des phosphates de Youssoufia sur le diagramme de Van Krevelen.

Sur la figure 7, nous avons représenté l'évolution estimée des kérogènes sur le diagramme RPE. dérivé de Van Krevelen [9], C'est-à-dire H/C en fonction de g ($H/C = f(O/C)$) permettant de situer les trois classes fondamentales ; les riches en hydrogène, ceux du type III riches en oxygène et ceux du type II de composition intermédiaire. On remarque que les matières organiques des phosphates de Youssoufia peuvent être classées comme précurseurs de la famille III.

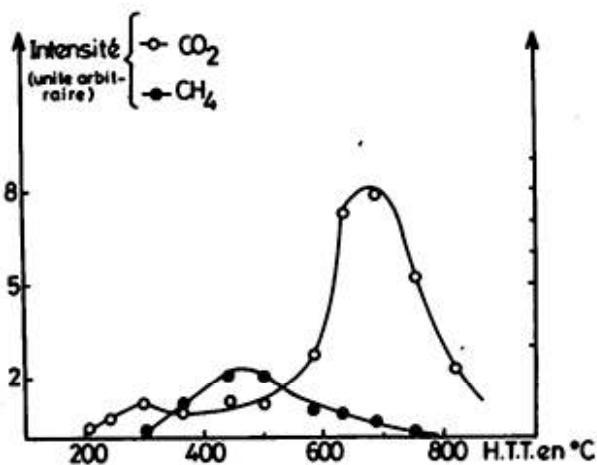


Figure 6 : Intensité intégrée des bandes d'absorption I.R. des gaz émis CO_2 et CH_4 en fonction de la H.T.T. (phosphate de Youssoufia).

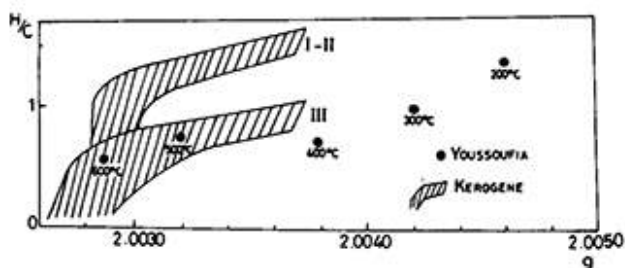


Figure 7 : Variation du rapport atomique H/C en fonction du facteur g à différentes H.T.T. du phosphate de Youssoufia

IV. Interprétation.

D'après les résultats expérimentaux, les paramètres de RPE étudiés se comportent vis-à-vis de la HTT de la même manière que ceux d'un kérogène de la famille III, riche en oxygène. En effet,

la valeur importante du facteur g , nettement supérieure à celle de l'électron libre (2,0023), nous laisse présager effectivement qu'il y aurait une teneur importante en oxygène donnant naissance à une importante interaction spin-orbite.

Les raies relatives aux matières organiques des phosphates de Youssoufia tendent vers une forme lorentzienne ; elles sont dues probablement, d'après les propriétés des kérogènes, à des radicaux libres aromatiques formés lors du craquage de ces matières [9].

La concentration de ces radicaux est d'autant plus grande que la température du pyrolyse est élevée tout au moins jusqu'aux environs de 620° (figure 3). Aux basses températures de traitement, avant la croissance du nombre des radicaux paramagnétiques, la grande valeur de g rend compte de l'influence importante de l'oxygène sur les électrons célibataires stabilisés dans les fonctions aromatiques [9]. Au fur et à mesure que la température augmente, le facteur g décroît, et cette décroissance est en relation avec l'élimination des différentes fonctions CO et de départ de CO₂, H₂O, ... Il en résulte un rapprochement des systèmes aromatiques dont le nombre augmente. Donc, l'interaction dipolaire entre les électrons de systèmes voisins augmente d'où l'élargissement de forme presque gaussienne jusque HTT voisine de 600°C.

Le rapprochement des centres permet une interaction d'échange qui moyenne les champs locaux dipolaires d'où un rétrécissement de la raie et l'évolution vers une forme lorentzienne. De plus, cet échange – généralisation aux interactions intermoléculaires du principe d'exclusion de Pauli – est une source de relaxation qui raccourcit le T₁ connue observé. Lorsque HTT augmente encore, il y a coalescence des systèmes aromatiques avec décroissance du nombre de centres paramagnétiques qui leur sont liées. On n'arrive cependant pas à la situation où T₁ = T₂, mais comme le système reste inhomogène avec T* < T₂, on peut penser que la largeur de raie (et donc T₂*) est due à une autre source de champ local que le système de radicaux libre lui-même : il pourrait s'agir par exemple du vanadium qui a par ailleurs été identifié par analyse chimique [2].

V. Conclusion

A l'aide de la RPE, nous avons situé la matière organique fossile contenue dans les gisements de phosphates de Youssoufia, parmi les sédiments organiques. La grande valeur de g du sédiment de départ correspond à la présence des fonctions oxygénées couplées au radical libre observé. Par traitement thermique ce sédiment rejoint rapidement l'itinéraire de la famille III dans un diagramme H/C = f(g) entre 200 et 400 HTT avec une importante diminution de ces fonctions liée au premier départ de CO₂... observé dans les effluents gazeux. On peut donc penser que la matière organique fossile non traitée est proche en particulier des acides humiques initiaux identiques à ceux qui sont trouvés récemment dans ces mêmes phosphates noirs de Youssoufia [10] et dans les phosphates de Gafsa-Metlaoui de Tunisie [11].

Soumis en mai 1987 – Accepté en juin 1989

RÉFÉRENCES

1. Belhaj-Soulami A., Pellegrin V., Viallefont Ph. – *Rev. Mine et Géologie*, 1975, **38**.
2. Bouhaouss A. – Thèse 3^e cycle, Rabat (Maroc), 1980.
3. Ferhat M., Bouhaouss A. – *2nd International Congress on Phosphorus Compounds Proceedings*, April 25-29, 1980, Boston (USA), 291.
4. Willigen H.V., Mulks C.F., Bouhaouss A., Ferhat M., Roufosse A.H. – *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 4846.
5. Bouhaouss A., Ferhat M., Gharbi N., Livage J. – *J. Chim. Phys.*, 1984, **81**, 73.
6. Conard J., Marchand A. – *Kérogène*, Ed. Technip, Paris, 1980, 249.
7. Poole C.P. Jr. – *Electron Spin Resonance*, Interscience Publishers, 1967.
8. Portis A.M. – *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1071.
9. Conard J. – *Colloque international sur la géologie comparée des gisements de phosphates et de pétrole*, 6-7 nov. 1979.
10. Elazzouzi M. – Thèse 3^e cycle, Rabat (Maroc), 1988.
11. Guechchati – Thèse 3^e cycle, Orléans (France), 1987.