

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي عنابة مختار-

Faculté des sciences

Département de physique

ANNEE 2018

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT en Sciences

**Contribution à la caractérisation et synthèse de pigment
de peinture à base de calamine.
Evaluation de la qualité et analyse des incertitudes sur les
propriétés.**

**Option
Physique des Matériaux**

**Présenté par :
ABEDGHARS Mohamed Tayeb**

Directeur de thèse : Mokhtar GHERS Prof. U. B. M.-Annaba
Co-Directeur de thèse : Salah BOUHOUCHE Dir. R CRTI- Alger

DEVANT LE JURY

Président : Farid GHELDANE Prof. U. B. M.-Annaba
Examineurs : Amara OTMANI Prof. U. 20/08/1955 –Skikda
Mohamed BOUNOUALA Prof. U. B. M.-Annaba
Abed Mohamed AFFOUNE Prof. U. 08/05/1945-Guelma

ملخص

يتكون صباغ أكسيد الحديد من 53,18% من عنصر الحديد مع مصفوفة من السيليكا. يحتوي الكالامين نفسه على 73.83% من الحديد. كثافة الصباغ والكالامين هي على التوالي $\rho=3.0665 \text{ g/cm}^3$ و $\rho=5.4203 \text{ g/cm}^3$. كثافة الصباغ هو ذو بنية أوليتيك. يتميز الكالامين ببنية متجانسة من أكاسيد الحديد الثلاثة. يتراوح حجم الحبوب للمركبات بين 0.6 و $40 \mu\text{m}$ مع D_{50} أقل من $8 \mu\text{m}$. سطوحها النوعية تقدر بـ 1.6 و $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$. الكالامين له القدرة على الحفاظ على مغناطيسه على عكس الصبغة التي هي ذات مغنطة منخفضة.

يظهر التحليل الحراري المتزامن زيادة كتلية بنسبة 3.602% بين 400 و 1000°C بالنسبة إلى الكالامين وإصدار حراري يساوي 1,128 W/g. بالنسبة لصبغات الحديد، يُظهر هذا التحليل ضياع كتلة إجمالية تساوي 11.05% مصحوبة بامتصاص حرارة تعادل 1.926 W/g. فيما يتعلق بالمخاليط ذات 5 و 10 و 15 و 20 و 25 و 35% من الكالامين، نجد نقصان في فقدان الكتلة. أما تدفق الحرارة فإنه يأخذ مسار متعدد الحدود متزايد.

تظهر الملاحظات بالمجهر الإلكتروني الماسح SEM بنية متجانسة للكالامين الذي يتكون من حبيبات أكاسيد الحديد ذات الأحجام المختلفة التي تتراوح من $1 \mu\text{m}$ إلى $10 \mu\text{m}$ ومجموعات الجسيمات الصغيرة. أما بالنسبة لصبغة أكسيد الحديد، فهي تتألف من تراكبات من الحبيبات ذات أشكال تقريباً مدورة مكونة من أكاسيد الحديد ورغوة الحديد. يظهر التحليل النوعي EDS أغلبية لعنصر الحديد لكننا الموادتين. ويبين طيف القياسات البصرية أن المركبات الثلاثة لا تمتص أي إشعاع مرئي وتمتص تدفقات معتبرة من الأشعة فوق البنفسجية القريبة. وتعكس جميع الإشعاعات الواردة في المجال المرئي ولكنها تعكس القليل جدا من الأشعة فوق البنفسجية القريبة.

تبين أطياف التحاليل بانعراج اشعة X للكالامين أن الأطوار المتبلورة التي تشكله هي خليط من wustite ، magnetite و hematite . أما بالنسبة لصبغة أكسيد الحديد، فهي تتكون من الأطوار البلورية التالية : hausmannite ، pentoxide phosphorus ، silica ، fayalite ، hematite ، goethite .

نموذج التنبؤ الذي قمنا بتطويره يتعامل مع نمذجة فقدان الكتلة والسلوك الحراري كدالة لمعدل الاختلاط بنموذج مشترك من "الشبكة العصبية NN" ومحاكاة MTCS ، مما سمح لنا بحساب هذا الفقدان للكتلة وتغيير الطاقة المناسب. يقدم النموذج المبني على نهج الشبكة العصبية، بدقته العالية، جملة صغيرة من الارتبايات مقارنة بالنموذج الخطي.

الكلمات المفتاحية: حديد الصباغ، الكالامين، أكاسيد الحديد، الطحن، التحليل الحراري المتزامن، حيود الأشعة السينية، قياس الطيف الضوئي.

Abstract

The iron oxide pigment consists of 53.18% iron with a siliceous matrix. The calamine itself contains 73.83% iron. The density of the pigment and calamine is respectively $\rho=3.0665 \text{ g/cm}^3$ and $\rho=5.4203 \text{ g/cm}^3$. The pigment is of oolitic structure. Calamine has a homogeneous structure of the three iron oxides. The grain size of the compounds is between 0.6 and 40 μm with a D50 of less than 8 μm . Their specific surfaces are 1.6 and 1.5 m^2/g . The calamine has an ability to keep its magnetization unlike the pigment which has a low magnetization.

Simultaneous Thermal analysis shows a mass increase of 3.602% between 400 and 1000 °C for calamine and exotherm equal to 1.128 W/g. For the iron pigment, this analysis shows an overall mass loss equal to 11.05% accompanied by heat absorption equal to 1.926 W/g. For the iron pigment, this analysis shows an overall mass loss equal to 11.05% accompanied by a heat absorption equal to 1.926 W/g. Concerning the mixtures with 5, 10, 15, 20, 25 and 35% of calamine, we find a decrease of the loss of mass. The flow of heat takes a polynomial pace increasing.

The SEM observations show a homogeneous structure of the calamine composed of grains of iron oxides of different sizes ranging from 1 μm to 10 μm and aggregates of small particles. As for the iron oxide pigment, it is composed of aggregates of grains more or less rounded formed of oxides of iron and gangue. The EDS analysis shows a dominance of the iron element for both materials.

The optical measurement spectra show that the three compounds do not absorb any visible radiation and absorb significant fluxes in the near UV. They reflect all the incident radiation in the visible but reflect very little near UV radiation.

The X-ray diffraction of calamine shows that the crystalline phases of its constitution are mixtures of wustite, magnetite and hematite. As for the iron oxide pigment, it is composed of the following crystalline phases: goethite, hematite, fayalite, silica, phosphorus pentoxide, and hausmannite.

The prediction model that we developed deals with the modeling of mass loss and thermal behavior as a function of the mixing rate by a combined model of "neural network NN" and the MTCS simulation, which allowed us to calculate this mass loss and the corresponding energy variation. The model based on the neural network approach, by its high precision, offers us a reduced range of uncertainties compared to the linear model.

Keywords: Pigment iron, scale (calamine), iron oxides, grinding, Simultaneous thermal analysis, X-ray diffraction, spectrophotometry.

Résumé

Le pigment d'oxyde de fer est constitué de 53,18% fer avec une gangue siliceuse. La calamine quant à elle contient 73,83% de fer. La densité du pigment et de la calamine est respectivement de $\rho=3.0665 \text{ g/cm}^3$ et $\rho=5.4203 \text{ g/cm}^3$. Le pigment est de structure oolithique. La calamine présente une structure homogène des trois oxydes de fer. La taille des grains des composés est comprise entre 0,6 et 40 μm avec un D_{50} inférieur à 8 μm . Leurs surfaces spécifiques sont de 1,6 et 1,5 m^2/g . La calamine a une aptitude à garder sa magnétisation contrairement au pigment qui possède une magnétisation faible.

L'analyse thermique simultanée montre une augmentation de masse de 3,602% entre 400 et 1000°C pour la calamine et un dégagement de chaleur égal à 1,128 W/g. Pour le pigment de fer, cette analyse montre une perte globale de masse égale à 11,05% accompagnée par une absorption de chaleur égale à 1.926 W/g. Concernant les mélanges à 5, 10, 15, 20, 25 et 35% de calamine, nous trouvons une décroissance de la perte de masse. Le flux de chaleur quant à lui prend une allure polynomiale croissante.

Les observations au MEB montrent une structure homogène de la calamine composée de grains d'oxydes de fer de tailles différentes allant de 1 μm à 10 μm et des agrégats de petites particules. Quant au pigment d'oxyde de fer, il est composé d'agrégats de grains plus ou moins arrondis formés d'oxydes de fer et de gangue. L'analyse EDS montre une dominance de l'élément fer pour les deux matériaux.

Les spectres de mesures optiques montrent que les trois composés n'absorbent aucun rayonnement dans le visible et absorbent des flux importants dans le proche UV. Ils réfléchissent la totalité des rayonnements incidents dans le visible mais réfléchissent très peu les rayonnements du proche UV.

La diffraction des rayons X de la calamine montre que les phases cristallines qui la constituent sont des mélanges de wustite, de magnétite et d'hématite. Quant au pigment d'oxyde de fer, il est composé des phases cristallines suivantes : la goethite, l'hématite, la fayalite, la silice, le pentoxyde de phosphore, et la hausmannite.

Le modèle de prédiction que nous avons développé traite la modélisation de la perte de masse et du comportement thermique en fonction du taux de mélange par un modèle combiné de « neuronal network NN » et la simulation MTCS, nous a permis de calculer cette perte de masse et la variation d'énergie correspondante. Le modèle basé sur l'approche du réseau neuronal, par sa précision élevée, nous offre une gamme réduite d'incertitudes comparativement au modèle linéaire.

Mots-clés: Pigment de fer, calamine (calamine), oxydes de fer, broyage, analyse thermique simultanée, diffraction des rayons X, spectrophotométrie.

Liste des figures

Figures	Titre	Page
Figure 1	Les oxydes de fer dans l'environnement	12
Figure 2	Poudre d'hématite Fe ₂ O ₃	12
Figure 3	Diagramme de stabilité des différents oxydes de fer en fonction de la température et de la teneur en oxygène	13
Figure 4	Distribution des couleurs dans le spectre visible	28
Figure 5	MEB. Oxyde de fer jaune.	32
Figure 6	MEB. Oxyde de fer rouge.	33
Figure 7	Couleur et disposition des octaèdres de l'hématite et la goethite	35
Figure 8	Transfert d'électrons entre le fer et les ligands.	36
Figure 9	Spectre de la lumière absorbée	36
Figure 10	Spectre de la lumière diffusée	37
Figure 11	Apparition de la couleur d'un objet irradié par une lumière blanche.	38
Figure 12	Relation entre la viscosité intrinsèque et le rapport d'aspect	41
Figure 13	Distribution granulométrique obtenue en mode liquide	42
Figure 14	Distribution granulométrique obtenue en mode sec	42
Figure 15	Représentation graphique du rapport d'aspect (forme de grain)	43
Figure 16	Représentation graphique de la sphéricité (forme de grain)	43
Figure 17	Spectromètre SRS-3000 (Siemens)	44
Figure 18	Microscope optique Nikon- Eclipse-LV100ND	52
Figure 19	Broyeur à disque	53
Figure 20	Tamis à jet d'air	54
Figure 21	Granumomètre Hydro 2000MU	54
Figure 22	Cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ appliqué	55
Figure 23	Magnétomètre à échantillon vibrant de Microsense VSM	57
Figure 24	TA. Instruments SDT Q 600 (ATG-DSC)	58
Figure 25	Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électron et la surface d'un échantillon	60
Figure 26	Microscope électronique à balayage	61

Figure 27	Diffractomètre RIGALU	62
Figure 28	Spectrophotomètre Carry 5000	64
Figure 29	Principe de l'analyse thermique	67
Figure 30	Principe de la modélisation utilisant le modèle inférentiel et la simulation de Monte Carlo	68
Figure 31	Principe de l'identification du modèle de rupture en utilisant NN	70
Figure 32	Schéma du principe de mélange	71
Figure 33	Analyse thermique simultanée et perte de la masse de la calamine	72
Figure 34	Analyse simultanée des pertes thermiques et de masses du Pigment	73
Figure 35	Analyse simultanée des pertes thermiques et de masse du mélange avec addition de 15% de calamine dans le mélange	74
Figure 36	Modèle de structure du mélange	75
Figure 37a	Identification des modèles d'enthalpie	77
Figure 37b	Prédiction utilisant des modèles d'enthalpie	77
Figure 38a	Identification des modèles de perte de masse	78
Figure 38b	Prévision utilisant les modèles de perte de masse	79
Figure 39	Matériaux broyés à moins de 32 μm a- Pigment, b- Calamine	87
Figure 40	Broyabilité du pigment de fer en fonction du temps	88
Figure 41	Broyabilité de la calamine en fonction du temps	88
Figure 42	Plage montrant la structure oolithique du pigment (X 50)	89
Figure 43	Oolithes avec Fe_3O_4 entourés de Fe_2O_3 et de gangue siliceuse (X 50).	89
Figure 44	Superposition des couches d'oxydes de fer (X 100)	89
Figure 45	Oxydes de fer [Fe_2O_3 (blanc) et Fe_3O_4] (X 500)	89
Figure 46	Granulométrie du pigment a- et de la calamine b- données par l'Hydro 2000.MU	91
Figure 47	Aimantation de la calamine	92
Figure 48	Aimantation du pigment de fer	93
Figure 49	Analyse thermique simultanée de la calamine	94
Figure 50	Analyse thermique simultanée du pigment de fer	95
Figure 51	Perte de poids au cours de l'analyse thermogravimétrique des mélanges en fonction du taux d'addition de la calamine	96
Figure 52	Variation du flux de chaleur au cours de l'analyse thermique différentielle des mélanges en fonction du taux d'addition de la calamine.	96
Figure 53	Grains fins constituant la calamine (Meb x 6000)	97

Figure 54	Agrégat de grains fins de pigment avec des formes irrégulières (Meb x 6000)	97
Figure 55	Analyse matricielle par EDS de la calamine	97
Figure 56	Analyse matricielle par EDS du pigment	97
Figure 57	Spectre EDS de la calamine	98
Figure 58	Spectre EDS du pigment	99
Figure 59	Absorbance des matériaux et leur mélange	100
Figure 60	Absorbance pigment	100
Figure 61	Absorbance calamine	100
Figure 62	Absorbance mélange (25% calamine)	101
Figure 63	Réflectance des matériaux et leur mélange	102
Figure 64	Réflectance Pigment de fer	102
Figure 65	Réflectance Calamine	102
Figure 66	Réflectance mélange 25%.	103
Figure 67	Spectres des nanoparticules d'oxydes de fer enrobées par de l'or	104
Figure 68	Spectres de réflectance diffuse pour différentes tailles fines (<500 nm) oxydes de Fe synthétiques	104
Figure 69	Diffractomètre de la calamine (FeO-Cubique, Fe ₂ O ₃ -Orthorhombique et Fe ₃ O ₄ - trigonal	107
Figure 70	Diffractomètre du pigment de fer (FeOOH, Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ SiO ₄ , Mn ₃ O ₄ , SiO ₂ , P ₂ O ₅	108
Figure 71	Images donnant un exemple de formulation d'une mixture à 25 % de calamine	114

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau 1	Abondance des éléments chimiques dans la croûte terrestre	4
Tableau 2	Différentes catégories de minerais de fer	7
Tableau 3	Domaines électromagnétiques	28
Tableau 4	Température de cuisson et couleur des ocres.	31
Tableau 5	Analyse chimique des matériaux	69
Tableau 6	Données des valeurs de mesures	74
Tableau 7	Incertitudes calculées	77
Tableau 8	Essais de broyage du pigment de fer (Humidité : 1,06 %)	85
Tableau 9	Essais de broyage de la calamine LRB (Humidité : 0,11 %)	85
Tableau 10	Analyse granulométrique (laser) des poudres en étude.	88
Tableau 11	Analyse de la calamine par EDS	98
Tableau 12	Analyse du pigment par EDS	98
Tableau 13	Phases présentes dans le pigment de fer.	101

Liste des symboles

PY43	Ocre jaune
PR102	Ocre rouge
PBr7	Terre de Sienne
PBr7	Terre d'ombre
ATG	Analyse thermogravimétrique
DSC	Analyse calorimétrique
$\alpha, \beta, \gamma, \varepsilon$	Phases d'hématite
AIEA	Agence Internationale des Energies nucléaires
D_{50}	Diamètre moyen de 50% de l'échantillon
D_{90}	Diamètre moyen de 90% de l'échantillon
D_{10}	Diamètre moyen de 10% de l'échantillon
Pint	Pression à l'intérieur du grain
Pext	Pression à l'extérieur du grain
γ	Energie superficielle
Φ	taille des grains
η	Viscosité intrinsèque
ρ	Densité
P	Surface spécifique
UV	Ultraviolet
IR	Infra-rouge
ASTM	American Society for Testing and Materials
m	Masse
T	Température
h	Enthalpie
(X^t, y_t)	Nouvel ensemble d'entrées / sorties, Pour $i = 1$ à N ,
$[\Delta X^t]_i$	Perturbation de l'entrée en ajoutant une valeur aléatoire
$[X^t \pm \Delta X^t]_i$	Nouvelle entrée à chaque itération (i)
\hat{y}_t	Sortie du modèle de réseau neuronal
$\varepsilon^t = y_t - \hat{y}_t$	Erreur de modélisation
E_i^t	Évaluation statistique de la matrice aléatoire
Pi	Distribution aléatoire,
f	Structure modèle
x	Entrée du modèle
w_{ij}^t	Poids du modèle
y_t	Sortie sélectionnée
X^t	Entrée sélectionnée
ε^t	Erreur du modèle
W/g	Watt par gramme

Remerciements

Ce présent travail de thèse de doctorat a été préparé au laboratoire d'Etude des Surfaces et Interfaces de la Matière Solide LESIMS du département de physique de l'Université Badji Mokhtar-Annaba. Je remercie sincèrement son Directeur Le Professeur Hafid BELKHIR de m'avoir accueilli au sein de ses équipes de recherche.

Le grand merci et, très particulier au Professeur Mokhtar GHERS, d'avoir accepté l'encadrement de cette thèse. Je le remercie vivement pour sa disponibilité, son apport pédagogique et intellectuel et pour la confiance qu'il m'a accordée lors de ce travail.

Ce travail a été réalisé en grande partie au sein de l'Unité de Recherche Appliquée en Sidérurgie et Métallurgie URASM/CRTI-Annaba. Je tiens à adresser mes grands remerciements à son Directeur le Docteur Toufik CHOUCANE qui m'a permis d'effectuer ce travail tant d'un point de vue financier que matériel et de bénéficier d'une grande liberté de travail et de mobilité.

Le Directeur de Recherches Salah BOUHOUCHE, ex-Directeur de l'URASM-Annaba a codirigé la présente thèse, m'a fait profiter de son expérience et de son savoir faire notamment dans le domaine de la modélisation. Je lui adresse ma sincère reconnaissance et ma profonde gratitude.

Je remercie vivement le Professeur GHELDANE Farid pour avoir accepté de présider le jury de soutenance de ma thèse et de s'intéresser à mon travail.

Les suis très ravi que les Professeurs Amara OTMANI de l'Université 20 Août 55-Skikda, Abed Mohamed AFFOUNE de l'Université 8 Mai 45-Guelma et Mohamed BOUNOUALA de l'Université Badji Mokhtar-Annaba, aient accepté de faire part du jury de soutenance de ma thèse. Je leur adresse mes vifs remerciements.

Aussi, je voudrais exprimer mon immense gratitude à tous ceux qui ont d'une manière ou d'une autre contribué à l'élaboration de ces travaux et qui ont su m'apporter leur soutien.

Je suis extrêmement reconnaissant au Professeur Safia. ALLEG de m'avoir aidé quant à l'utilisation de la spectroscopie par diffraction des rayons X, source de nombreux résultats et des discussions sur les matériaux notamment le domaine d'identification des phases.

Je remercie également Le Chef de Département de Physique, le Professeur Allaoua CHIBANI, ses adjoints ainsi que son staff administratif pour leur accueil et la souplesse des démarches administratives.

Je remercie également toutes les personnes qui m'ont permis d'effectuer les différents essais de caractérisation des matériaux en étude spécialement les techniciens de l'URASM et de l'URMA.

Un forfait illimité de remerciements est offert au Directeur de l'URMA, Monsieur Hazem MERADI pour son soutien moral et surtout matériel.

Mes remerciements envers Messieurs Belgacem BEZZINA et Mounir KAHALERRAS pour les discussions très enrichissantes sur les différents aspects du présent travail de thèse.

Des remerciements très particuliers s'envoleront à destination de mes parents, ma femme et mes enfants pour leur soutien moral.

Sommaire

	Page
INTRODUCTION GENERALE	1
<u>CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES OXYDES DE FER</u>	3
Introduction	4
I-1. Les minerais de fer	5
I.1.1. Constitution et chimie et minéralogique	8
I.1.2. Types de minerais de fer	9
I.1.3. Classification des minerais de fer	9
I.1.4. Phases des oxydes de fer	10
I.2. La Calamine	14
I.3. La ferraille	15
I.3.1. Origine de la ferraille	16
I.3.2. Classification de la ferraille	16
I.3.3. Traitement de la ferraille	17
Conclusion	18
Bibliographie-Chapitre I	19
<u>CHAPITRE II : LES PIGMENTS D'OXYDES DE FER</u>	21
Introduction	22
II.1. Les pigments	23
II.1.1. Rôle des pigments dans une peinture	23
II.1.2. Propriétés générales des pigments	24
II.1.2.1 Pouvoir couvrant	24
II.1.2.2. Force colorante	24
II.1.2.3. Finesse des particules et répartition	24
II.1.2.4. Nature des pigments	25
II.1.3. Principaux pigments utilisés	25
II.1.4. Couleur des pigments	25
II.1.4.1. Pigments blancs	25
II.1.4.2. Pigments noirs	26

II.1.4.3. Pigments jaunes	26
II.1.4.4. Pigments rouges	26
II.1.4.5. Pigments violets	26
II.1.4.6. Pigments bleus	26
II.1.4.7. Pigments verts	27
II.1.5. Interaction rayonnement - pigment	27
II.2. Pigments d'oxydes de fer naturels	30
II.2.1. Domaine tinctorial	31
II.2.2. Couleurs de la terre	31
II.2.3. Couleur des ocres	34
II.3. Pigments artificiels	37
II.4. Taille des grains	37
II.4.1. Effet de la taille des particules sur les propriétés optiques	37
II.4.2. Finesse des pigments broyés	38
II.4.3. Effet de la granulométrie sur la performance finale du revêtement	39
II.4.4. Effet de la taille des grains sur les propriétés rhéologiques et la stabilité	39
II.4.5. Corrélation entre la taille des grains et les contraintes de surface	40
II.5. Analyse morphologique	40
II.5.1. Rapport d'aspect	42
II.5.2. Sphéricité	43
II.6. Utilisation	43
II.6.1. Teinture	43
II.6.2. Imagerie médicale	44
II.6.3. Alimentation	44
Conclusion	45
Bibliographie-Chapitre II	46
<u>CHAPITRE III : MOYENS EXPERIMENTAUX UTILISES</u>	48
Introduction	49
III.1. Analyse chimique	50
III.2. Observations en microscopie optique	51
III.3. Broyage	52
III.4. Tamisage	53

III.5. Analyse granulométrique	53
III.6. Mesures magnétiques- Cycle d'hystérésis	55
III.7. Analyse thermique simultanée	56
III.8. Microscope électronique à balayage	59
III.9. Analyse par diffraction des rayons X	60
III.10. Spectrophotométrie UV-visible	62
Bibliographie-Chapitre III	64
<u>CHAPITRE IV : STATISTIQUE</u>	65
Prédiction du comportement thermique et de perte de masse des mélanges de minéraux à l'aide de données de mesure stochastique et de mesure d'analyse thermique.	
Introduction	66
IV.1. Projet de modèle de modélisation et d'identification	68
IV.1.1. Utilisation combinée du modèle inférentiel et de la simulation de Monte Carlo	68
IV.1.2. Identification du modèle de réseau neuronal	69
IV.2. Application	71
IV.2.1. Analyse des données entrées-Sortie	71
IV.2.1.1. Entrée 1 – Calamine	71
IV.2.1.2. Entrée 2- Pigment	72
IV.2.2. Modélisation des mélanges	74
IV.2.2.1. Modèle enthalpie	75
IV.2.2.2. Modèle global de perte de masse	77
IV.3. Résultats	79
Conclusion	81
Bibliographie-Chapitre IV	82
<u>CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS</u>	84
Introduction	85
V.1. Analyse chimique	85
V.2. Broyage	86
V.3. Structure morphologique	89
V.4. Taille des particules	90

V.5. Mesures d'aimantation	92
V.6. Analyse thermique	93
V.7. Observation au MEB	96
V.8. Analyse par spectrophotométrie	99
V.9. Analyse par diffractomètre de rayons X	105
Conclusion	109
Bibliographie-Chapitre V	111
CONCLUSION GENERALE	112
PERSPECTIVES	114

INTRODUCTION GENERALE

Le fer est le premier matériau le plus connu et utilisé par l'être humain. Au sens des techniques humaines, son invention date depuis 3500 années et a permis l'essor de l'industrie moderne.

Les minerais de fer et la récupération des ferrailles constituent les sources principales du fer. La ferraille sera cependant toujours un approvisionnement complémentaire des minerais, malgré le tonnage élevé consommé. En Europe, un tiers de la production d'acier est élaboré à partir de ferrailles, leur part dans la production d'acier étant de plus en plus importante.

Très abondant sur la Terre, le fer y est aussi très dispersé. Même les pays les plus petits en produisent. Par ailleurs, ce ne sont pas nécessairement les minerais qui contiennent les plus fortes teneurs en fer qui sont les plus intéressants à utiliser. En effet, dans l'exploitation de cette matière première interviennent de très nombreux facteurs physico-chimiques et technico-économiques. En particulier, un minerai doit subir une série de traitements complexes pour que l'on puisse en extraire le métal. Le rôle des éléments associés au fer est déterminant dans l'élaboration de ce dernier.

Le besoin mondial sidérurgique croissant et le développement du transport maritime et ferroviaires ont conduit à une concurrence vivace de la demande du fer.

Ainsi quelques pays occidentaux, dont les approvisionnements étaient purement locaux, ont connu des difficultés dans leurs industries métallurgiques. Comme exemple, en France, le fer n'est plus exploité depuis la fermeture des mines de Lorraine (minerai pauvre en fer et riche en phosphore) en 1998.

Dans le monde des pigments de peinture à base d'oxyde de fer, la teneur en fer varie selon les cas des teintes visées. Les oxydes de fer sont utilisés depuis l'Antiquité en tant que pigments. On trouve parmi les oxydes de fer naturels:

- L'ocre jaune (PY43) qui va du jaune verdâtre au jaune orangé,
- L'ocre rouge (PR102) aux différentes nuances brun-rouge,
- La terre de Sienne (PBr7), naturelle (jaunâtre) ou brûlée (rougeâtre),
- La terre d'ombre (PBr7), naturelle (jaunâtre) ou brûlée (rougeâtre),

Un pigment est une substance colorée, sèche et insoluble, naturelle ou artificielle, d'origine organique (végétale ou animale) mais le plus souvent minérale. Pour maintenir les pigments dans une solution de peinture, il est nécessaire de choisir un milieu ne favorisant pas la décantation : un tel milieu est appelé " liant " et peut par exemple être constitué d'huile.

En pratique, le pigment est finement broyé et, quand il est suspendu dans un véhicule liquide, il devient de la peinture, de l'encre, etc. On peut retrouver des pigments dans des produits cosmétiques mais ils sont surtout présents dans les peintures.

Les ocres sont des terres argileuses colorées par de l'oxyde de fer. Elles se distinguent des terres (Sienne et ombre) par leur proportion plus faible en oxyde de fer (moins de 25 %).

La terre d'ombre, de couleur brune, se distingue de la terre de Sienne par sa forte proportion en oxydes de manganèse.

Une terre brûlée est une terre naturelle calcinée. Sa teinte plus ou moins rougeâtre dépendra de son degré de calcination.

Le présent travail s'inscrit dans l'objectif d'exploiter la calamine de fer produite par les industries sidérurgiques afin d'en obtenir un pigment de peinture antirouille. Cette matière première sera utilisée en proportion définie en mélange avec un pigment d'oxyde de fer naturel. Ceci nous permettra de valoriser ces deux matières. Nous nous sommes principalement intéressés par l'étude de leurs caractéristiques physico-chimiques. Cette étude a été réalisée par les techniques suivantes : L'analyse chimique, la broyabilité, l'aimantation, l'analyse thermique simultanée (ATG, DSC), la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage, l'analyse par spectrophotomètre et par diffraction des rayons X.

Une étude de caractérisation de ces matériaux est proposée.

Le manuscrit de cette thèse est structuré en cinq chapitres :

Le premier chapitre regroupe des généralités sur les oxydes de fer.

Le deuxième chapitre présente les pigments à base d'oxydes de fer.

Les moyens expérimentaux utilisés dans le travail de cette thèse sont décrits dans le troisième chapitre.

Dans le chapitre quatre, nous présentons une étude statistique qui traite la prédiction du comportement thermique et de perte de masse des mélanges de minéraux.

Le cinquième chapitre englobe les résultats obtenus et leurs interprétations.

Une conclusion générale regroupera la synthèse des travaux de cette thèse.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES OXYDES DE FER

Introduction

Les éléments chimiques naturels qui constituent la terre sont au nombre de quatre-vingt-douze. Les plus abondants, sont énumérés dans l'ordre du taux de leur présence dans la croûte terrestre, comme l'indique le tableau suivant [1].

Tableau n°1: Abondance des éléments chimiques dans la croûte terrestre

	Elément chimique	Taux de présence en poids dans la croûte terrestre (%)
01	Oxygène	46.71
02	Silicium	27.69
03	Aluminium	8.07
04	Fer	5.05
05	Calcium	3.65
06	Sodium	2.75
07	Potassium	2.58
08	Magnésium	2.08
09	Nickel	0.019

Les huit premiers éléments constituent ainsi à eux seuls 98,5 % de l'écorce terrestre.

L'oxygène constitue l'élément chimique dont le pourcentage est le plus élevé. Il est également intéressant de signaler que le taux de présence du nickel Ni est le plus faible.

On remarque que le fer est le deuxième métal le plus courant après l'aluminium, il figure à la quatrième place des éléments de l'écorce terrestre.

Le fer est mieux connu comme étant le métal qui a servi à la fabrication des armes et des outils indispensables à notre vie quotidienne.

Le fer est le métal le plus utilisé dans la vie quotidienne, toujours sous la forme d'objets manufacturés. C'est un matériau susceptible aux effets du milieu environnant.

Il est généralement recouvert d'un revêtement protecteur pour éviter son oxydation, et donc sa corrosion. On le retrouve dans:

- Les structures en béton (comme renfort essentiel),
- Les machines électriques, y compris les transformateurs,
- Les structures principales, dans la construction automobile, sont en fer,

- Les boîtes de conserves alimentaires sont recouvertes de fer avec de minces revêtements d'étain ou de laque,
- Les attaches, telles que les clous et les vis utilisées dans la construction en bois, sont généralement du fer.

Le fer est un matériau de construction excellent et polyvalent, il est solide, dur, facilement formé et travaillé et relativement peu coûteux par rapport à d'autres métaux. Les plastiques lui confèrent une concurrence, en particulier dans les produits qui doivent être fabriqués au moindre coût, où la résistance et la durabilité ne sont pas les principales préoccupations, comme les automobiles modernes.

Le fer pur est un métal blanc argenté et brillant, doux, malléable, ductile et solide [2,3]. Sa surface est généralement décolorée par la corrosion, car elle se combine facilement avec l'oxygène de l'air en présence d'humidité. L'oxyde qui est produit est friable et doux, ne protégeant pas le métal de base, qui finit par rouiller.

Dans l'industrie, il est toujours obtenu à partir de minerais qui sont habituellement des oxydes, et parfois de carbonate, aussi faible que possible en soufre et en phosphore. La pyrite de fer abondante, FeS_2 n'est pas un minerai acceptable parce que le soufre est une impureté nocive pour la santé et l'extraction du fer comme métal est coûteuse dans le raffinage. Le fer est tellement répandu dans la nature qu'il ne peut être obtenu que dans des minerais concentrés.

Le fer a un numéro atomique 26, une masse atomique 55,845 g/mol et des isotopes stables 54 (5,9%), 56 (91,6%), 57 (2,2%) et 58 (0,33%). Sa configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ ou $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$ et ses premiers et seconds potentiels d'ionisation sont de 7,87V et 16.18V.

À la température ambiante, le fer existe sous la forme de ferrite, ou fer- α , de structure cubique centrée. La densité de α -fer est de 7,86 g/cm³.

-À 910°C, il change en γ -fer, de structure cubique à face centrée.

-À 1536°C, le fer fond, il bouillira à 2861°C.

I.1. Les minerais de fer

On appelle minerai, la roche contenant le métal recherché à des teneurs exploitables. Celle contenant le fer est appelée minerai de fer.

Les gisements de fer les plus intéressants se trouvent généralement dans des zones où la teneur en fer est la plus concentrée. Cependant, ceci ne constitue pas une règle. En effet, la situation géographique et la forme sous laquelle se présente le fer peuvent

modifier profondément la répartition des teneurs exploitables. De ces définitions résulte une dualité d'aspect dans l'activité minière: D'un côté, la connaissance de données naturelles ou de caractéristiques géologiques de la minéralisation et de l'autre côté, l'ensemble des facteurs technico-économiques permettant d'extraire le fer avec profit. Ainsi les teneurs en fer des minerais exploités peuvent varier d'un gisement à un autre. Nous citons, à titre d'exemple, les teneurs en fer dans les gisements suivants [4]:

- Itabira (Minas Gerais, Brésil) : 65 à 69 % de fer
- Fdêrik (Mauritanie) : 63 à 68 % de fer
- Rougé (Bretagne-France) : 42 à 50 % de fer
- Lorraine (France) : 20 à 40 % de fer
- La mine Labrador (Canada) : 18 à 20 % de fer.

En Algérie, les gisements de fer les plus importants sont:

- Gisement de l'Ouenza: situé à 150 Km au sud de Annaba et à 55 Km au sud de Souk-Ahras. La teneur en fer est de 45 à 48 %.
- Gisement de Boukhadra: situé à environ 30 Km au sud de l'Ouenza. La teneur en fer est de 50 à 53 %.
- Gisements de Gara Djébilet et Mechri Abdelaziz: situé à 250 km au Sud-Est de Tindouf. Sa teneur en fer est de 55 à 57 %.

La *teneur en fer d'un minerai* est la première caractéristique brute de richesse de ce produit. Cependant ce renseignement est difficile à prendre en considération, car cette teneur brute est souvent différente de celle du produit préparé pour l'utilisation. Un minerai de sidérose titrant 35% de fer conduit à un lit de fusion titrant 60% suite au départ des matières volatiles au grillage ou à l'agglomération. Par contre, un minerai hématite siliceux titrant 60% conduira, après addition des fondants indispensables (CaO et MgO), à un lit de fusion qui renfermera seulement 55% [4].

Les gisements de l'Ouenza et Boukhadra sont exploités pour le compte du complexe sidérurgique d'El-hadjar, ceux de Gara Djébilet et Mechri Abdelaziz dont les réserves sont estimées à trois milliard de tonnes ne sont pas encore exploités.

L'exploitation du minerai de fer en Algérie durant les années 2013 et 2014 est respectivement de 1.066.000 et de 900.000 tonnes [5].

Bien que le fer soit un des éléments les plus abondants et les mieux répartis dans le monde (5% de l'écorce terrestre), toutes les roches contenant du fer ne sont pas qualifiées de minerai de fer. Cette roche sera économiquement exploitable en raison

de sa localisation, son degré de concentration en fer et la disponibilité des techniques d'extraction et de traitement.

Les roches de minerai fer sont en nombre important dans le monde. Nous pouvons les spécifier selon plusieurs catégories:

- les minerais oxydés,
- les carbonates,
- les minerais sulfurés,
- les silicates.

Le tableau 2 regroupe les différentes catégories des minerais de fer [6].

Tableau n°2: Différentes catégories de minerais de fer

Minerai de fer	Composition chimique	Couleur	Caractéristiques
<i>Minerais oxydés</i>			
Magnétite (Fe ₃ O ₄)	72,36 % de fer 27,64 % d'oxygène	Gris foncé à noir	Elle est dotée de propriétés magnétiques importantes qui la rendent très sollicitée dans différentes techniques modernes.
Hématite (Fe ₂ O ₃)	69,94% de fer 30,06% d'oxygène	Gris acier à rouge vif	L'hématite est l'un des principaux minerais de fer. Elle est la plus répandue à la surface de la terre, la plus utilisée dans l'industrie et possède une dureté de 5,5 à 6,5.
Limonite (ou hématite brune) (HFeO ₂) ou (FeO(OH).nH ₂ O)	62,85% de fer 27,01% d'oxygène 10,14% d'eau	Jaune ou marron, ou parfois noire	Les limonites existent en réserves importantes dans le monde, sous forme d'oxyde et d'hydroxyde (fer) . La goethite est une sorte de limonite en association avec de l'hématite.
L'ilménite (FeTiO ₃)	36,80% de fer 31,57% de titane 31,63% d'oxygène	Noire	Elle est, en général, exploitée pour le titane qu'elle contient. Le minerai de fer peut être alors extrait en tant que sous-produit au cours du traitement de la roche. Elle n'est pas magnétique.
<i>Les carbonates</i>			
Sidérite (FeCO ₃)	48,20% de fer 37,99% de CO ₂ 13,81% d'oxygène	Blanc à gris-vert. Vire au brun en présence d'humidité	Les sidérites contiennent en général une proportion assez variable de calcium, magnésium ou manganèse.
<i>Les silicates</i>			
Chamosite, Minnesotaité, Stilpnomélane, Greenalite, Grunerite	Les minerais de ce type, bien que d'une importance assez limitée en tant que tels pour la production de minerai de fer, présentent un certain intérêt en tant que source de minerais oxydés.		
<i>Les sulfurés</i>			
Pyrite (FeS ₂)	46,55% de fer 53,45% de soufre.	Jaune cuivrée	Cette roche est souvent connue sous le nom de l'or des fous pour son aspect couleur similaire à celui de l'or. Elle n'est souvent pas exploitée pour le fer mais plutôt pour le soufre.
Pyrrhotite (Fe _(1-x) S)	60,4% de fer 39,6% de soufre	Bronze	Possède les mêmes qualités que la Pyrite.

Les silicates sont sous formes chimiques assez complexes et de couleurs assez variées (vert à jaune clair, vert foncé, noir terreux, vert olive, vert pâle, vert jaune et vert foncé):

Chamosite : $(\text{Mg,Fe,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{14}(\text{OH})_8$; et Minnesotite: $\text{Fe}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$

Les oxydes de fer se présentent sous forme d'oxyde ferreux (FeO) et d'oxyde ferrique (Fe_2O_3). L'oxyde ferreux (FeO) n'est pas stable contre l'oxydation partielle en Fe^{+2} ($\text{Fe}^{+3}_2\text{O}_4$), généralement exprimé en (Fe_3O_4) ou (FeO- Fe_2O_3). Cette substance dure et noire est la magnétite, elle est un minerai de fer important et une substance très intéressante à part entière, caractérisée par son magnétisme.

I.1.1. Constitution chimique et minéralogique.

La minéralogie de la plupart des minerais de fer est simple ; souvent un, parfois deux ou quatre minéraux ferrifères essentiels dans la même roche.

Cependant l'abondance du fer dans l'écorce terrestre et son existence dans plusieurs états électroniques naturels stables expliquent les diverses possibilités de ses combinaisons et les variétés des associations minérales auxquelles il participe.

Pour un gisement donné, on peut caractériser les minerais de fer par des propriétés chimiques et physiques globales assez constantes.

Dans un minerai, on trouve des entités formées de minéraux et de constituants minéralogiques possédant des formes et des structures caractéristiques, ce sont les constituants pétrographiques. Nous citerons, à titre d'exemple, l'oolithe ferrifère dans laquelle les phases minérales se présentent sous forme d'enveloppe microscopique entourant un noyau. Ce grain très arrondi de forme ovale ou lenticulaire a des dimensions variant de 80 μm à 2 mm, la valeur moyenne se situant vers 300 μm (cas du minerai de fer de Gara Djebilet-Algérie).

Les différentes combinaisons naturelles du fer nous emmènent à le classer en minéraux ferrifères et minéraux non ferrifères.

On qualifie un minéral ferrifère par un minéral dont le fer est un constituant dominant, et qui ne peut être remplacé par un autre élément que dans certaines limites. Un minéral non ferrifère, en revanche, ne contient de fer qu'en faibles quantités [4].

I.1.2 Types de minerais de fer

L'ancienneté de l'industrie sidérurgique, la variété des produits proposés et le pragmatisme de mise en œuvre d'une technique d'extraction ou d'élaboration expliquent une terminologie imprécise des substances ferrifères naturelles. Les types de minerais les plus rencontrés sont bien définis ; on connaît souvent le sens de variation de certains de leurs paramètres. En dehors de ces cas, tout lot de minerai ne se rattachant pas de manière directe aux types précédemment classés apparaît comme un cas particulier sur lequel tous les tests doivent être effectués (cas des minerais de fer oolithiques comme ceux de Gara Djébil).

Les espèces minéralogiques qui constituent la masse essentielle des minerais de fer sont peu nombreuses et assez différenciées du point de vue physique. Une classification pratique est donc mise en place, elle est fondée sur l'espèce ferrifère dominante (voir tableau 2). Elle donne globalement une indication sur plusieurs caractéristiques du minerai comme la dureté, la porosité, la teneur en fer, la teneur en produits volatils, la densité, la couleur et enfin la teneur en éléments indésirable (pour la sidérurgie (S, P, As)).

I.1.3 Classification des minerais de fer

Les minerais de fer sont classés comme suit:

- *Les minerais à hématite* : dans lesquels l'hématite (Fe_2O_3) est prédominante. Ils possèdent aussi une dénomination appelée : minerais à faible teneur en phosphore. On les appelle dans ce cas les « minerais hématites ». Ces derniers sont généralement rocheux ou pulvérulents, d'une perte au feu très faible, assez fragiles et présentant une porosité non négligeable. Ils sont souvent de couleur rouge.
- *Les minerais à magnétite* : dans lesquels la magnétite (Fe_3O_4) est prédominante. Ils sont très sollicités pour leurs excellentes propriétés magnétiques. Ils présentent souvent un gain au feu. Ils sont habituellement durs, massifs, compacts.
- *Les minerais à limonite* : dans lesquels la limonite ($\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$) est prédominante. Les limonites existent en réserves importantes dans le monde, sous forme d'oxydes et d'hydroxydes. Ils sont fragiles, scoriacés, poreux et à

forte perte au feu, de couleur jaune ou marron. La goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$) est une variété de limonite.

-. **Les minerais à sidérose** : dans lesquels la sidérose (FeCO_3) est prédominante. Ils sont massifs, compacts, durs, non poreux, de couleur blanc à gris-vert. Ces minerais présentent une perte au feu considérable accompagnée d'une fragilisation et d'une désagrégation du produit.

Les minerais à plusieurs phases ferrifères de même importance, en teneur en fer, sont parfois définis par des combinaisons des termes précités.

La classification pratique n'est qu'une première approche dans la définition d'un minerai. Elle est confirmée par l'étude géologique du gisement.

I.1.4 Phases de l'oxyde de fer

Dans l'environnement, un oxyde de fer est un composé chimique résultant de la combinaison d'oxygène et de fer. La figure 1 illustre l'existence de l'oxyde de fer dans les différents domaines de l'environnement.

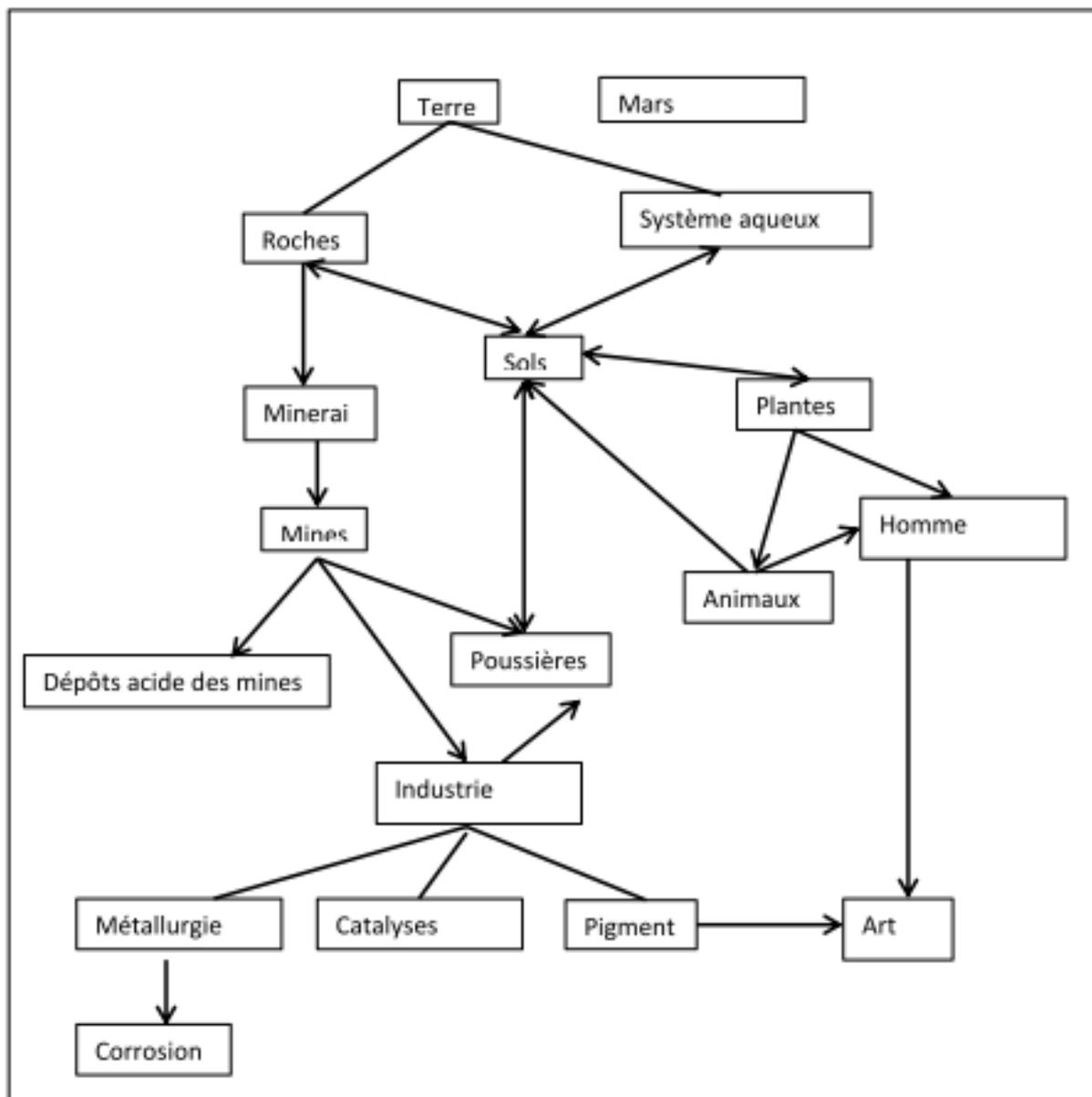


Figure 1: Les oxydes de fer dans l'environnement

Il existe trois types d'oxydes de fer selon l'état d'oxydation de leurs atomes :

- Oxyde de fer⁽⁺²⁾ (FeO): appelé oxyde ferreux, ou wustite sous sa forme minérale. Il est une poudre noire inflammable utilisée parfois dans la conception d'explosifs,
- Oxyde de fer^(+2;+3)(Fe₃O₄) ou fer^(+2;+3)(FeO-Fe₂O₃): appelé oxyde magnétique, et magnétite sous sa forme minérale,

- Oxyde de fer⁽⁺³⁾(Fe₂O₃): appelé oxyde ferrique, il se présente sous quatre phases (α , β , γ , ϵ) [7]. Il est le minerai de fer le plus répandu. Il est rouge, et recèle souvent des inclusions de limonite. Les anciens Grecs lui associent un nom qualifiant « Hématites » lui-même dérivé de « Haima » qui signifie la couleur du sang. La figure 2 montre un aspect naturel d'une poudre d'hématite.



Figure 2: Poudre d'hématite Fe₂O₃ [10].

Le Fe₂O₃ possède diverses propriétés structurales et magnétiques et semble donc être un matériau approprié pour le polymorphisme et à la transformation de phase.

Ses phases sont les suivantes :

- Structure de corindon hexagonale (α),
- Structure cubique de bixbyite (β),
- Structure de spinelle cubique (γ),
- Structure orthorhombique (ϵ).

Le diagramme de la figure 3 présente les conditions de température et de teneur en oxygène des différentes phases des oxydes de fer [13,14].

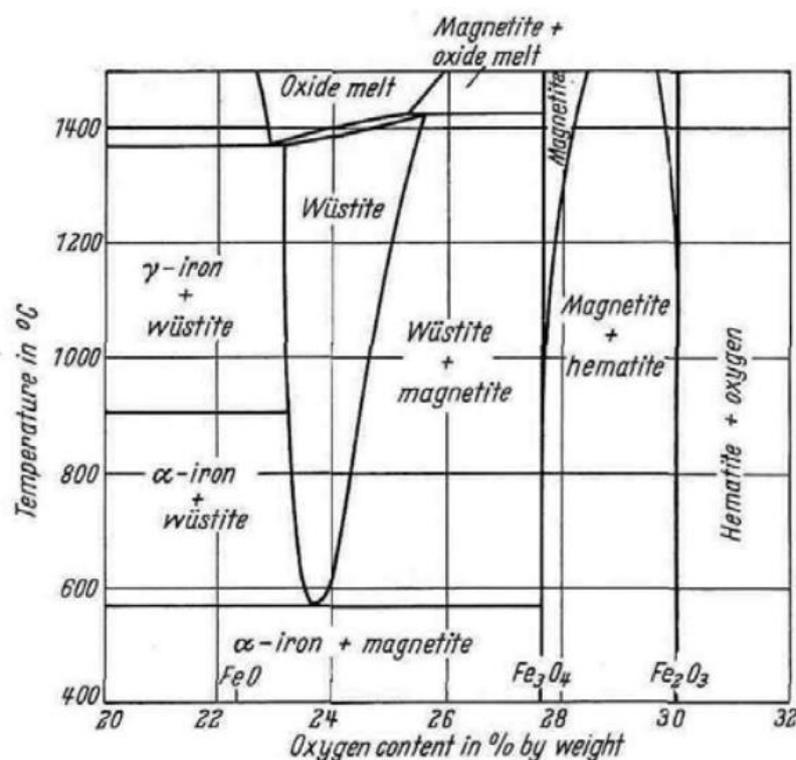


Figure 3 : Diagramme de stabilité des différents oxydes de fer en fonction de la température et de la teneur en oxygène [13,14].

Fe₂O₃(α) est le polymorphe le plus recherché et le plus fréquent existant dans la nature en tant qu'hématite minérale.

Les Fe₂O₃ de types (γ) et (ε) sont ferromagnétiques, Fe₂O₃ (α) est un antiferromagnétique alors que le Fe₂O₃ (β) est un matériau paramagnétique [8].

La phase **Fe₂O₃ (α)** est de structure de corindon hexagonale. Le corindon constitue la tête d'un groupe avec l'hématite. Le groupe du corindon-hématite, contenant des matériaux ayant tous la même structure cristalline et une formule générale du type A₂O₃ où A peut-être un cation tel que le fer, le titane, l'aluminium, le chrome, le vanadium, le magnésium, l'antimoine, le sodium, le zinc et/ou le manganèse.

La phase **Fe₂O₃ (β)** est de structure cubique centré de bixbyite. Sa formule chimique est (Fe,Mn)₂O₃.

La phase **Fe₂O₃ (γ)** est de structure de spinelle cubique. Elle est appelée aussi maghémite: Elle est un minéral, formé d'oxyde de fer Fe₂O₃, obtenu par oxydation de la magnétite ou de la wüstite. Suite à cette oxydation, un composé intermédiaire se forme, appelé maghémite (contraction de magnétite et d'hématite), de formule

$\text{Fe}_2\text{O}_3(\gamma)$. Il possède une structure cristalline similaire à celle de la magnétite avec une formule chimique identique à celle de l'hématite.

La phase $\text{Fe}_2\text{O}_3(\epsilon)$ est de structure orthorhombique. Elle peut être marquée comme le « plus jeune » des oxydes de fer (Fe^{+3}), du fait que sa structure n'a été complètement décrite qu'en 1998 [9].

Cette phase est similaire au polymorphe $\text{Fe}_2\text{O}_3(\beta)$, qui est synthétisé lui aussi en laboratoire. Il se trouve toujours en mélange avec la phase (α) ou avec la phase (γ) et montre des propriétés intermédiaires entre α et γ . Il peut être préparé par transformation thermique de la phase gamma [9].

I.2. La calamine

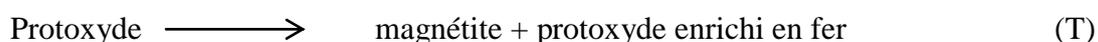
La calamine est une matière première métallurgique précieuse qui contient 65 à 70% de fer sous forme d'oxyde [11]. Elle se forme par oxydation à haute température des aciers au cours des coulées continues, des traitements de réchauffage et de formage.

La calamine d'oxyde de fer formée sur les aciers, sous forme d'écailles, comprend principalement trois formes d'oxydes de fer qui sont l'hématite, la magnétite et la wustite. Ces écailles ont généralement une structure stratifiée avec la couche d'hématite à la surface, une couche intermédiaire de magnétite et une couche interne de wustite [12].

- Le protoxyde FeO (wustite) qui forme la majeure partie de la couche oxydée, se trouve au contact du métal,
- La magnétite Fe_3O_4 se trouve au-dessus de la couche de FeO ,
- L'hématite Fe_2O_3 constitue la pellicule externe.

Cet ordre des couches dans les écailles est respecté dans le cas des calamines de recuit. Dans les calamines de laminage, il y a parfois interpénétration des trois couches.

Pour des températures inférieures à 570°C [13,14], le protoxyde de fer FeO peut se décomposer selon la vitesse de refroidissement conformément aux réactions suivantes:



Ces deux étapes T et T₁ de la transformation de FeO ont été décrites par HERAI et MANENC [15].

Le monoxyde de fer n'est stable qu'au-dessus de 570°C (figure 3). Au-dessous de cette température, il se décompose en magnétite et fer. Dans le cas d'un refroidissement très rapide, il ne se décompose pas. Si le refroidissement est très lent, il est entièrement décomposé. Si le refroidissement se fait à vitesse moyenne, seule la partie de la couche de monoxyde qui se trouve du côté de la magnétite est décomposée [16].

L'oxydation du métal présente de nombreux inconvénients pour la production de l'acier dans les complexes sidérurgiques qui sont :

- une perte de métal,
- une incidence sur l'état de surface et sur l'adhérence ultérieure des revêtements,
- une usure des machines (rouleaux de laminoir),
- une décarburation superficielle qui influe sur les propriétés mécaniques du métal.

La formation de cette couche d'oxyde (calamine) présente par contre les avantages suivants :

- Une consommation de la partie superficielle des lingots contenant des impuretés qui proviennent du laitier ou des réfractaires,
- Un ralentissement de la décarburation si la calamine est adhérente,
- Une amélioration légère des propriétés mécaniques de surface par oxydation interne (cas des aciers austénitiques réfractaires) [17].

I.3. La ferraille

On désigne par ferraille (de fer) ou déchets de métaux ferreux les débris de pièces de fer, de fonte ou d'acier.

Les déchets de ferraille sont généralement identifiables, récupérables et recyclables. Le recyclage de la ferraille joue un rôle important dans la conservation d'énergie parce que la refonte de déchets métalliques est beaucoup moins énergivore que la fabrication de produits de fer ou d'acier à partir des minerais. La production d'acier à partir d'une charge de ferraille exige 74% moins d'énergie que celle à partir de minerai vierge et réduit de 64% les émissions de CO₂ préjudiciables à l'environnement. Le recyclage de la ferraille d'acier permet de conserver les minerais de fer, le charbon et la castine, ce qui diminue le prix de revient de la tonne d'acier. En outre, la refonte de déchets de fer et d'acier réduit le fardeau des décharges

contrôlées et l'accumulation de produits d'acier abandonnés dans l'environnement. L'utilisation de ferraille recyclée dans la fabrication de l'acier selon le procédé FEA (Four électrique à arc) et par les aciéries intégrées est en nette croissance sous l'effet des contraintes économiques et de développement durable et des préoccupations écologiques [18].

Le fer et l'acier, produits à partir de la ferraille recyclée, sont toujours les métaux les plus utilisés par l'industrie automobile et les autres industries de transport ainsi que par les secteurs du matériel agricole ou industriel, du bâtiment et de la construction, des hydrocarbures, de la défense, de la machinerie et des biens de grande consommation. Les secteurs de l'automobile, de la construction et des hydrocarbures représentent environ 70 % de la demande canadienne d'acier [18].

I.3.1 Origine de la ferraille

La ferraille est issue de diverses sources de récupération, elle est composée de plus de 90 % de fer et se présente selon trois grandes catégories :

- Les chutes propres de la sidérurgie sont presque toutes recyclées au sein de l'usine qui les a produites. Ce type de ferraille nécessite peu de traitement, la composition étant déjà connue, et peut en principe être directement refondu (cas des aciéries et des fonderies).
- Les chutes des usines de transformation constituent la ferraille souvent contaminée et demande des traitements plus complexes.
- La ferraille de récupération qui provient des objets mis au rebut ou destinés à l'abandon (épaves automobiles, électroménager, boîtes métalliques).

I.3.2 Classification

La ferraille peut se trouver sous de nombreuses formes qui influencent le type de traitement de recyclage, de stockage, et des dangers encourus. De ce fait, les ferrailles sont classées d'après des normes définies préalablement pour optimiser le traitement et utiliser les bons moyens de protections.

La ferraille est classée de différentes manières, en fonction des régions et des pays. Il existe des normes englobant de nombreux pays comme les normes européennes (référentiel EUROFER du 27 mars 1995).

En Europe, les pays comme la France, l'Allemagne, la Belgique, l'Espagne et le Royaume-Uni possèdent un système de classification propre à eux en plus du système

européen. Lors de transactions, les normes sont décidées par les différents partis pour correspondre au mieux aux normes qu'ils souhaitent suivre.

Les classifications existent sous différentes formes :

- Par l'origine de provenance de la ferraille,
- Par le type de déchet (voiture, bâtiments et constructions, électrique, emballage),
- Par la taille des déchets,
- Par la composition des déchets (composition chimique du métal, densité, pureté).

Ces classifications sont principalement établies en conséquence des dangers encourus (*Normes de sûreté de l'AIEA*) en fonction des différents matériaux.

I.3.3 Traitements de la ferraille

Les opérations de recyclage commencent par la collecte et le prétraitement (compactage, broyage et séparation magnétique

À la sortie du broyeur, les métaux magnétiques sont prélevés par un électro-aimant. Ensuite, les métaux non ferreux sont séparés par trie.

La récupération des métaux permet des économies de matières premières, mais aussi des économies d'énergie.

Les ferrailles sont utilisées par la sidérurgie et les fonderies de fonte et d'acier.

L'acier produit en France provient à 50% de matières recyclées (soit 70% du gisement de ferraille courant disponible dans le pays).

En Algérie, la demande de ferraille est faible à cause du manque d'usines de production (élaboration) d'acier.

La calamine se trouve dans la ferraille sous une forme difficilement récupérable.

Conclusion

Le fer est le matériau le plus répandu dans l'écorce terrestre après l'aluminium.

La teneur en fer d'un minerai est la première caractéristique brute de richesse de ce produit.

Les minerais de fer sont classés selon la combinaison du fer avec l'oxygène (type d'oxydes). Nous distinguons, les minerais hématite, magnétite, limonites, sidéroses. La pyrite n'est pas un oxyde de fer, elle est plutôt un sulfure.

La calamine est un ensemble d'oxydes de fer. Elle se forme par oxydation à haute température des aciers au cours des traitements de réchauffage et du formage à chaud.

La wustite étant en contact direct avec le métal ensuite viennent en couches superposées la magnétite et l'hématite.

La ferraille constitue les déchets des métaux ferreux et les débris de pièces de fonte et d'acier (voiture, bâtiments, construction, usine sidérurgique, emballage, ...).

Bibliographie-Chapitre I

- [1] www.lenntech.fr/francais/data-perio/taux-elements-crouete-terrestre
- [2] Dictionnaire Encyclopédique Quillet, Librairie Aristide Quillet, Paris, Edition 1981, P. 2460
- [3] Sparrow Giles, Iron element, Benchmark books, Marshall cavendish, New York, 1999, p.6. ISBN-0-7614-0880-0.
- [4] Louis Bubenicek, Eric Hess, Richard Pazdej, Minerai de fer, qualité d'un minerai [www. Universalis.fr. Encyclopédie](http://www.Universalis.fr/Encyclopédie)
- [5] Rapport de la Direction Générale Algérienne des Mines/Ministère de l'Industrie et des Mines (année 2015).
- [6] www.fossiliraptor.be/fer.htm, chapitre : Le fer
- [7] R. Zboril, M. Mashlan, L. Machala, P. Bezdicka
Iron(III) Oxides Formed During Thermal Conversion of Rhombohedral Iron(III) Sulfate, Material Research in Atomic Scale by Mössbauer Spectroscopy, NATO Science Series (Series II: Mathematics, Physics and Chemistry), Vol 94, (2003), Springer, Dordrecht 21-30
- [8] S. Akbar, S. F. Shaukat, M. Nadeem, M. S. Awan, R. Farooq, M. Farooq, Raja J. Amjad, Majid Niaz Akhtar, Structural, magnetic and phase identification of Fe Oxide nanoparticles, Journal of Faculty of Engineering & Technology (JFET), Vol 21, No 3 (2014) 84-91.
- [9] Asmaa Yahya Ibraheam Al-Baitai, Computational Studies of the Interaction of Pollutants with Iron Oxide Surfaces, thèse de doctorat, University College London 2011, p.15-19.
- [10] <https://geology.com/minerals/hematite>. Geoscience news and information.
- [11] T Umadevi, A Brahmacharyulu, P Karthik, P C Mahapatra, M Prabhu & M Ranjan; Recycling of steel plant mill scale via iron ore sintering plant; Journal Ironmaking & Steelmaking, Processes, Products and Applications Vol 39, Issue 3; 2013, 222-227.
- [12] R.Y. CHEN and W.Y.D. YUEN; Examination of Oxide Scales of Hot Rolled Steel Products, ISIJ International, Vol. 45 No. 1, (2005), 52–59.
- [13] L. V. Bogdandy and H. J. Engell, The Reduction of Iron Ores, Springer-Verlag, 1971.
- [14] Damien WAGNER, Etude expérimentale et modélisation de la réduction du minerai de fer par l'hydrogène, thèse de doctorat en Science et Ingénierie des Matériaux, Institut National Polytechnique de Lorraine-France, 2008.

- [15] Recueil de Recherches Acier, Métallurgie Physique, Communauté Européenne du Charbon et de l'Acier, Mécanismes Structuraux - Étude de la Calamine, 1975.
- [16] Rapport final, Direction Générale Information Scientifique et Technique et Gestion de l'Information, Mécanismes structuraux, étude de la calamine, Institut de Recherches Sidérurgiques-St-Germain-en-Laye (Convention No 6210-61/400) - (1.10.1971-31.12.1974).
- [17] S.P. Kinniard, D. J. Young and D. L. Trimm, Effect of Scale Constitution on the Carburization of Heat Resistant Steels; Springer journal, Oxidation of Metals, Volume 26, Issues 5–6, (1986), 417–430]
- [18] A. Javaid et E. Essadiqi, Rapport Final sur la Gestion de la Ferraille, Le Tri et la Classification de l'acier, laboratoire de technologie des matériaux, (2006) 1-4.

CHAPITRE II

LES PIGMENTS D'OXYDES DE FER

Introduction.

Les pigments sont des matériaux de couleur, utilisés dans toutes les civilisations à travers l'histoire de l'humanité. En ce qui concerne la cosmétique, les plus anciens témoins matériels de son existence datent de l'antiquité égyptienne. Il s'agit d'utiliser les pouvoirs colorants et opacifiants des pigments minéraux finement broyés (céruse: carbonate de plomb, ocres, sulfure d'antimoine...) dispersés dans un milieu en général gras, de type lanoline. Cette technique est toujours d'actualité. Actuellement, en Europe, le chiffre d'affaire des industries de la cosmétique est comparable à celui de la production automobile [1].

Les pigments sont définis comme des matières solides organiques ou minérales sous forme de particules colorées, noires, blanches ou fluorescentes. Ils sont généralement insolubles et invariants physiquement et chimiquement par l'effet du véhicule ou du substrat dans lequel ils sont incorporés. Cependant, ils peuvent changer d'aspect dans un spectre de lumière.

Les pigments sont dispersés dans des substrats pour diverses applications, nous citerons à titre d'exemple la fabrication d'encre, de peintures, de plastiques, de caoutchoucs, des fibres textiles synthétiques, des cosmétiques, des lentilles de contact, des détergents et savons, des cires et céramiques. Les pigments gardent une structure cristalline ou particulière pendant tout le processus de coloration [2].

Un pigment est défini généralement comme une substance qui modifie la couleur d'un matériau par absorption sélective des couleurs.

Les pigments jaunes, oranges, rouges et bruns sont en général des oxydes de fer hydratés (limonite, goethite) ou anhydres (hématite, olivine), parfois des argiles riches en oxydes de fer (ocres). Les pigments noirs sont des oxydes de manganèse ou du charbon, [3].

Une peinture est définie, selon la norme NF T 36-001, comme un produit liquide contenant des *pigments*, elle est destinée à être appliquée sur une surface pour former un film opaque doté de qualités protectrices, décoratives ou techniques particulières.

Toute peinture, quel que soit son utilisation, répond à la définition précédente d'une pellicule déposée à la surface des objets.

Trois composants peuvent être considérés comme principaux dans une peinture.

- Des liants, qui sont des éléments filmogènes,
- Des diluants, qui facilitent la mise en œuvre

- Des **pigments** et des matières de charge, qui assurent l'opacité et donnent la couleur aux peintures. Ces dernières acquièrent des propriétés protectrices et décoratives après séchage.

Cette étude répond aux perspectives nationales de recherche sur la valorisation des matières premières et énergie.

Dans ce chapitre, nous traitons les différents aspects des pigments d'oxyde de fer aussi bien naturels qu'artificiels et leurs propriétés en tenant compte des différents paramètres.

II.1. Les pigments

Les **pigments** sont des substances colorées se présentant sous la forme de fines particules en poudres, pratiquement insolubles dans les milieux de suspension usuels, ils sont utilisés en raison de leurs propriétés optiques, protectrices et décoratives.

Les charges sont introduites dans la formulation de certaines peintures pour leur conférer une structure, une résistance et des propriétés que les pigments seuls ne peuvent apporter.

Les pigments sont classés en deux catégories :

- Les pigments minéraux (oxydes et Chromâtes, qui sont incombustibles)
- Les pigments organiques (dérivés de la chimie du carbone, qui sont combustibles).

II.1.1. Rôle des pigments dans une peinture

Les pigments assurent aux peintures les caractéristiques suivantes:

- **La couleur:** Le pigment apporte la teinte visée aux peintures car les liants, comme les diluants et les solvants, sont le plus souvent incolores.
- **L'opacité:** Les pigments masquent les surfaces sur lesquelles on les applique. Cette propriété est couramment appelée « le couvrant ».
- **La protection :**
 - Par leur opacité, les pigments s'opposent au passage des rayons ultraviolets de la lumière qui détériorent le film de peinture.
 - Par l'effet physico-chimique inhibiteur de certains composants (tels que le plomb, le zinc, le chrome), les pigments donnent la qualité antirouille à la peinture

- Par leur faculté d'augmentation de volume sous l'effet d'une température élevée, des propriétés ignifuges (inflammables) aux peintures sont acquises

-. La résistance :

Les pigments protègent les feuillets de peintures contre les agressions auxquelles ils sont exposés (lavages, abrasions).

-. La microporosité :

Elle assure au feuillet son imperméabilité à la pluviométrie et, en même temps, sa perméabilité à la vapeur d'eau. Cette propriété est exigée pour les peintures d'extérieur.

II.1.2. Propriétés générales des pigments

Les pigments sont caractérisés par les propriétés citées ci-dessous:

II.1.2.1. Pouvoir couvrant

Le pouvoir couvrant définie l'opacité de la peinture, il dépend de:

- L'indice de réfraction du matériau,
- La concentration volumétrique du pigment dans le film de peinture,
- La granulométrie du pigment employé.

Le pouvoir couvrant est plus élevé pour les pigments minéraux que pour les pigments organiques.

II.1.2.2. Force colorante

La force colorante d'un pigment de couleur est constatée par l'examen des dégradés obtenus lorsqu'on le coupe à l'aide d'un pigment blanc.

Les pigments minéraux ont une force colorante plus faible que les pigments organiques.

II.1.2.3. Finesse des particules et répartition

Un pigment donné est composé de particules de tailles différentes selon son aptitude à la broyabilité. Une granulométrie fine des pigments, de taille inférieure à 40 μm ($D_{90} \sim 34 \mu\text{m}$) assure aux peintures, un bon pouvoir couvrant, un bon enrobage des particules entre elles par le liant et une meilleure brillance La taille des particules des pigments organiques est beaucoup plus petite que celle des pigments minéraux [4].

II.1.2.4. Nature des pigments

Suivant leurs natures et leurs formes, les pigments possèdent des propriétés, anticorrosives, fongicides (anti-moisissures), anti végétative, résistante à la chaleur et au dégorgement dans certains solvants.

II.1.3. Principaux pigments utilisés

Les pigments sont d'origine minérale ou organique.

Les pigments minéraux se divisent en deux catégories:

- Pigments naturels, qui regroupent les oxydes de fer et les ocres
- Pigments synthétiques ont été découverts et fabriqués depuis longtemps par des alchimistes. Ils sont toujours préparés par des méthodes chimiques.

Par contre, les pigments organiques sont d'origine naturelle, extraits de plantes comme :

- Garance : une plante dont les racines sont utilisées pour teindre les textiles en rouge vif.

- Indigo : bleue violacée, extrait des feuilles et des tiges de l'indigotier,

Ou de coquillages comme :

- Pourpre : teinture rouge violacée du mollusque,

- Chenilles : comme les larves des papillons, (cochenille : le rouge cochenille qui est un colorant naturel produit par des insectes parasites).

Cependant, la majorité des pigments synthétiques utilisés de nos jours ont été découverts au XIXe siècle [5]. Ils sont dérivés des goudrons de houille. Le benzène, le naphthalène et l'anthracène sont les matières premières indispensables à leur fabrication.

II.1.4. Couleur des pigments

Les pigments sont caractérisés par différentes couleurs utilisées dans l'industrie de la peinture et du cosmétique. Nous citerons ci-dessous leurs différentes catégories.

II.1.4.1. Les pigments blancs

Plusieurs composés minéraux peuvent être classés comme pigments blanc. Les plus utilisés dans l'industrie sont le blanc de zinc, de céruse (carbonate de plomb), de

trioxyde d'antimoine, de lithopone (mélange de sulfure de zinc et de sulfate de baryum). De nos jours, le pigment blanc le plus utilisé dans ce domaine est le dioxyde de titane à cause de son indice de réfraction et son pouvoir opacifiant remarquables. Les domaines où ils sont appliqués sont principalement les revêtements, les plastiques, les encres et dans les compositions de médicaments et de dentifrices. Environ 4 millions de tonnes de TiO_2 sont consommés dans le monde chaque année [6].

II.1.4.2. Les pigments noirs

Ils sont représentés par quelques oxydes de fer (précipitation à partir de solutions de sels de fer), par le noir de fumée et par le charbon noir.

II.1.4.3. Les pigments jaunes

Ils peuvent provenir de :

- * Oxydes de fer naturels et synthétiques,
- * Sulfures de cadmium (Jaunes de cadmium),
- * Chromates de plomb (Jaunes de chrome),
- * Chromates de zinc (Jaunes de zinc).

II.1.4.4. Les pigments rouges

Ces pigments se trouvent sous forme de :

- * Oxydes de fer naturels et synthétiques,
- * Rouge de cadmium,
- * Oranges et rouges de molybdène,
- * Nombreux pigments organiques, dont les rouges de toluidine (trois isomères de formule $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$, qui sont des composés chimiques organiques. Ces isomères sont l'o-toluidine, la m-toluidine, et la p-toluidine).

II.1.4.5. Les pigments violets

Ils proviennent des :

- * Oxydes de fer naturels et synthétiques,
- * Nombreux pigments organiques, indigoïdes notamment.

II.1.4.6. Les pigments bleus

Ils proviennent du :

- * Bleu de Prusse,

- * Bleu d'outre-mer,
- * Bleu de phtalocyanine ($C_{32}H_{18}N_8$),
- * Bleu d'indanthrène ($C_{28}H_{14}N_2O_4$).

II.1.4.7. Les pigments verts

Ces pigments sont :

- * Oxydes de chrome.
- * Vert de phtalocyanine (pour la fabrication des encres : $C_{32}H_{18}N_8$),
- * Verts formulés par mélange des pigments jaune et bleu.

Nous constatons, de ce qui précède, que *les oxydes de fer* peuvent constituer la source des pigments d'aux moins quatre couleurs : pigments noir, jaune, rouge et violet.

II.1.5. Interaction rayonnement - pigment

Notre produit étudié, le pigment, est destiné à être utilisé comme peinture qui, en pratique, sera exposée aux radiations du milieu et aux rayonnements solaires. Ces rayonnements sont des flux d'ondes électromagnétiques de longueurs d'ondes λ et de fréquences ν se situant dans les domaines de l'infrarouge, visible, ultraviolet, ...etc. Dans un autre aspect, un flux d'ondes électromagnétiques est un flux de photons possédant chacun une énergie $h\nu = \frac{hc}{\lambda}$. Donc plus la longueur d'onde est courte, plus l'énergie du rayonnement est grande. L'effet du flux d'ondes électromagnétiques sur la matière sur laquelle il est incident dépend de la longueur d'onde.

Le spectre électromagnétique est composé de domaines, comme suit et comme le résume le tableau 3 :

Les ondes radio : leurs longueurs d'ondes sont de quelques kilomètres à 0,3 m. En fréquences, il s'étend de quelques Hz à 10^9 Hz et en énergie de ~ 0 à 10^{-5} eV.

Les micro-ondes : les longueurs d'ondes des micro-ondes vont de 0,3 m à 10^{-3} m. Leur domaine de fréquence s'étend de 10^9 Hz à 3.10^{11} Hz. L'énergie des photons se situe de 10^{-5} eV à 10^{-3} eV.

Le spectre infrarouge (IR) : ce spectre s'étend sur le domaine des longueurs d'ondes de 1 mm à $0,78 \mu\text{m}$. Le domaine des fréquences correspondant est de 3.10^{11} Hz à

4.10^{14} Hz et en énergies des photons de $1,2. 10^{-3}$ eV à $\sim 1,6$ eV. Ces radiations sont émises par les molécules et les corps chauds.

Le spectre visible ou lumière : il couvre la bande limitée par les longueurs d'ondes de $0,78\mu\text{m}$ à $0,38\mu\text{m}$, soit en fréquences de 4.10^{14} Hz à $8. 10^{14}$ Hz. Les énergies des photons correspondants sont de 1,6 eV à 3,2 eV.

Le spectre visible couvre la bande étroite des radiations électromagnétiques auxquelles la rétine oculaire humaine est sensible. Les radiations appartenant à ce spectre constituent ce que l'on appelle *lumière*. Elles sont émises suite à des transitions électroniques dans les structures internes des atomes et molécules. Elles intéressent le domaine de l'optique en physique. Une lumière de longueur d'onde ou de fréquence bien définie est dite lumière monochromatique.

La lumière blanche (lumière du jour) est formée par un mélange de lumières de longueurs d'ondes différentes. Les différentes sensations que la lumière produit sur l'œil sont relatives aux couleurs. Ces dernières dépendent de la fréquence ou de la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique. La figure 4 décrit la distribution des couleurs dans le spectre visible en fonction de la longueur d'onde.

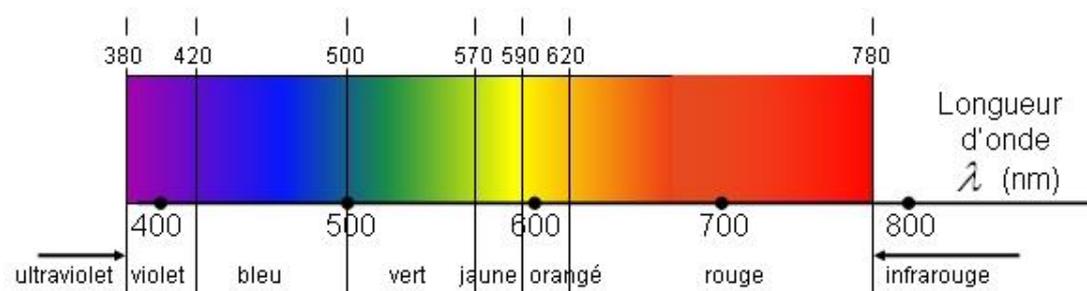


Figure 4 : Distribution des couleurs dans le spectre visible

Les rayons ultraviolets : ils couvrent le domaine des longueurs d'ondes de $0,38 \mu\text{m}$ à environ 10 \AA et des fréquences de 8.10^{14} Hz à 3.10^{17} Hz. Les énergies des photons correspondants sont de 3,2 eV à environ $1,2. 10^3$ eV. Les rayons ultraviolets sont émis par des atomes et des molécules lors de décharges électriques. Le soleil est une source très intense des rayonnements ultraviolets.

Les rayons X : le spectre des rayons X fait partie des longueurs d'ondes courtes. Il occupe le domaine de 1 \AA à environ 6.10^{-2} \AA ou de 3.10^{17} Hz à 5.10^{19} Hz. L'énergie des photons correspondants est de $1,2.10^3$ eV à 2.10^5 eV. L'énergie des rayons X est

élevée et peut produire des effets profonds sur les atomes et les molécules constituants des matières et des substances avec lesquelles ils interagissent.

Les rayons γ : ce sont des ondes électromagnétiques d'origine nucléaire et d'énergie élevée. Ils occupent le domaine des longueurs d'ondes de $\sim 1\text{\AA}$ à 10^{-4}\AA , ce qui correspond au domaine de fréquences de 3.10^{18} Hz à 3.10^{22} Hz. Les énergies de leurs photons sont élevées de 10^4 eV à 10^7 eV.

Tableau 3 : Domaines électromagnétiques

Type de radiation électromagnétique	Domaine de longueurs d'ondes λ	Energie hv (eV)
Ondes radio	Quelques Kms à 0,3 m	~ 0 à 10^{-5}
Les micro-ondes	0,3 m à 10^{-3} m	10^{-5} à 10^{-3}
Le spectre infrarouge (IR)	1 mm à $0,78 \mu\text{m}$	$1,2. 10^{-3}$ à $\sim 1,6$
Spectre visible ou lumière	$0,78\mu\text{m}$ à $0,38\mu\text{m}$	1,6 à 3,2
Les rayons ultraviolets	$0,38 \mu\text{m}$ à environ 10\AA	3,2 à $\sim 1,2. 10^3$
Les rayons X	1\AA à $\sim 6.10^{-2}\text{\AA}$	$1,2.10^3$ à 2.10^5
Les rayons γ	$\sim 1\text{\AA}$ à 10^{-4}\AA	10^4 à 10^7

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique est incident sur une matière (couche de pigment), il est soit absorbé par les constituants de cette matière, soit réfléchi par sa structure externe, soit transmise. En effet, la matière a un pouvoir absorbant caractérisé par son coefficient d'absorption **A**, un pouvoir réfléchissant caractérisé par son coefficient de réflexion **R** et un pouvoir transmetteur caractérisé par un coefficient de transmission **T**. Ces coefficients A, R et T constituent respectivement les pourcentages absorbés, réfléchis et transmis du rayonnement incident tel que :

$$A + R + T = 100 \% = 1$$

Ce sont des termes spectraux sélectifs de la longueur d'onde. Ils renseignent sur le taux d'absorption, de réflexion et de transmission, en fonction de la longueur d'onde, du matériau exposé à des rayonnements. Ils peuvent être mesurés expérimentalement par un spectrophotomètre. Ils sont responsables de la coloration des objets.

Lorsqu'une lumière blanche, éclaire un objet coloré, l'objet absorbera toutes les couleurs du rayonnement qui ne seront pas de sa propre teinte et réfléchit celle qui correspond à la couleur perçue par l'œil. Par exemple, un objet de couleur verte

absorbe les radiations visibles violettes, bleues, jaunes, oranges, rouges et ne renvoie que les radiations vertes qui atteindront l'œil et nous feront dire que l'objet examiné est vert. Dans ce cas, $A = 1$, $R = 0$ pour les radiations des couleurs absorbées et $A = 0$, $R = 1$ pour les radiations vertes.

Puisque le matériau étudié dans le présent travail, sera destiné à être utilisé comme peinture, il sera principalement soumis à des interactions avec la lumière domestique et les radiations solaires. Le rayonnement solaire est réparti sur le spectre électromagnétique avec une distribution comparable à celle émise par un corps noir absolu. Sa densité spectrale maximale se situe au milieu du domaine du visible autour de $0,56 \mu\text{m}$. Il constitue la principale influence sur les propriétés du pigment synthétisé.

II.2. Pigments d'oxydes de fer naturels

Les pigments d'oxydes de fer naturels sont d'une composition chimique dans laquelle le fer est sous formes *ferreux* Fe^{2+} et *ferrique* Fe^{3+} .

L'ion ferreux en solution est de couleur verte, tandis que l'ion ferrique est de couleur violet clair.

L'oxyde de fer, en tant que minéral, s'appelle *hématite*. Lorsqu'il est finement broyé, il est de couleur rouge. Sous forme massive, il est de couleur noire mais sur une porcelaine non émaillée il laisse une strie rouge.

Les taches rouges (rouille) qu'on rencontre sur le béton sont de l'oxyde ferrique. Ces taches sont généralement formées à partir de tiges de rond à béton qui ne sont pas protégées contre les intempéries.

L'hématite et la limonite, dont la goethite est l'une des formes de cette dernière, sont des pigments d'oxydes de fer.

L'hématite de variétés rouge à rouge brique est connue comme un très bon pigment de peinture [7].

La limonite (goethite) est l'oxyde ferrique hydraté, de couleur jaune à marron. Ce pigment est léger, sa densité est de $3,6$ à $4,0 \text{ g/cm}^3$. Il est utilisé comme peinture, et connu sous le nom d'ocre [7]. La goethite en mélange avec l'hématite est brun-noir.

L'oxyde ferrique est à la base de nombreux pigments de couleurs terriens, généralement sous des formes d'hématite et de limonite minérales, mais aussi par

l'altération de grès contenant un ciment de fer. La couleur la plus familière est l'ocre, également connu sous le nom de Sienne ou d'oxyde jaune [8].

II.2.1. Domaine tinctorial

L'analyse de la matière picturale des œuvres pariétales apporte des renseignements sur les techniques utilisées par les artistes paléolithiques telles que le choix des matières premières, la préparation éventuelle telle que la calcination des pigments et les charges et liants additionnés.

Il s'est avéré que certaines de ces analyses ont montré que la couleur jaune provient de la présence de la goëthite comme constituant majeur de la couche picturale [9].

Pour ces raisons, la composition du pigment détermine sa couleur et donne une définition au pigment de peinture des deux manières suivantes :

- La première est simple car le pigment est un matériau pulvérulent insoluble que l'on disperse dans un milieu afin de communiquer une couleur à ce dernier. Ce mélange donne ainsi une phase dans le milieu qu'il colore (peinture ou cosmétique).

Les pigments peuvent être organiques (azoïques qui sont des composés organiques caractérisés par le groupe fonctionnel azo-(-N=N-) [10] ou phtalocyanines, métalliques (aluminium, cuivre, nickel, zinc) ou minéraux constitués par un oxyde (oxyde de fer), un sel métallique ou un métal complexe (phtalocyanine de cuivre).

- La deuxième définition tient compte des effets sur la santé humaine. Son utilisation, comme en cosmétique, est régie par la réglementation. Dans ce domaine, les liants sont complexes et comportent généralement des phases aqueuses et organiques qui sont vecteurs des types de pigment. La physicochimie de surface permet de rendre compatible le pigment avec un type de liant quelle que soit sa nature.

Dans le domaine des peintures et des cosmétiques, il est nécessaire de tenir compte du caractère hydrophile et de conférer aux peintures de nouvelles propriétés spécifiques [1].

II.2.2 Couleurs de la terre

Les oxydes de fer sont en partie responsables de la coloration des sols. Ils permettent la détermination de leur degré de drainage. Un sol de couleur jaune brun "rouillé" en profondeur est le résultat des sols bien drainés, par contre un sol de couleur grisâtre est le résultat des sols mal drainés.

L'ocre qui est un oxyde de fer (pigment naturel d'origine minérale), de la famille des «terres».

Ces pigments sont constitués d'argile (kaolinite), de sable (ou grès) et d'oxyde de fer. Dans les ocres naturelles, les cristaux de goethite sont associés à une argile. L'association de ces deux minéraux constitue véritablement le pigment «ocre». La roche elle-même est une formation sableuse, constituée de grains de quartz cimentés par un enduit d'ocre. Les figures 5 et 6 présentent respectivement des observations au MEB qui mettent en évidence les grains de pigments d'oxyde de fer goethite pour l'ocre jaune et hématite pour l'ocre rouge [2].

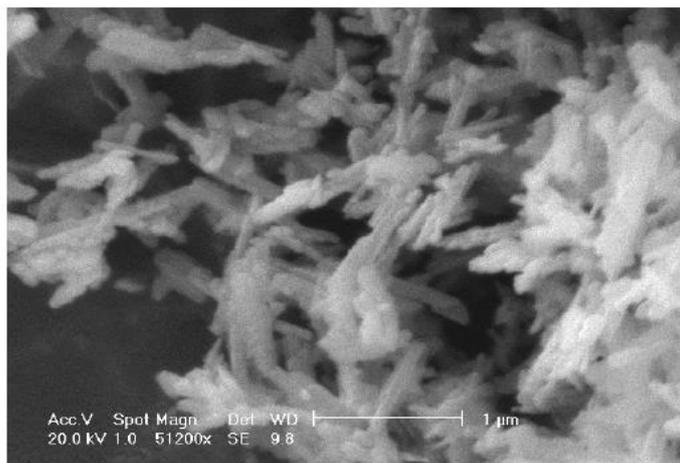


Figure 5. MEB. Oxyde de fer (goethite) jaune [2].

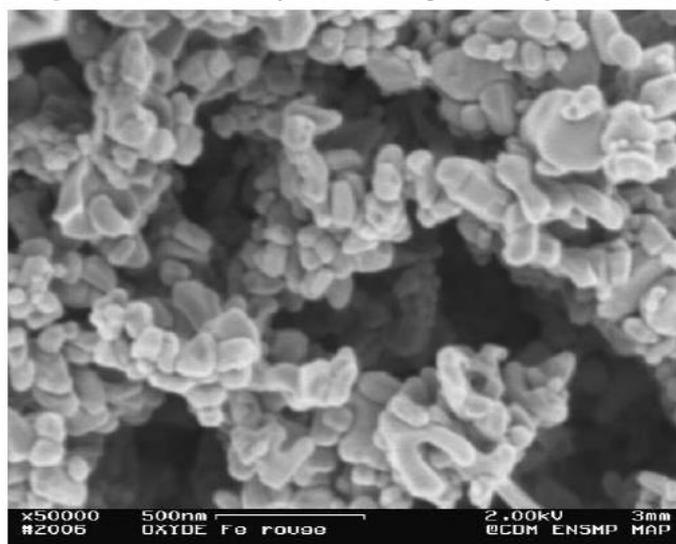


Figure 6. MEB. Oxyde de fer rouge. (Hématite) [2].

Les oxydes de fer dans la nature (terre) peuvent être aussi associés à d'autres minéraux dans les mêmes roches d'origine variées. Nous pouvons ainsi rencontrer la calcite, le gypse, l'anhydrite, des feldspaths et beaucoup d'argiles, mais toutes ces terres colorées ne sont pas forcément des ocres.

Pour Jean-Marie TRIAT [11], un des meilleurs critères pour caractériser l'ocre est qu'il colorie les doigts.

Trois phénomènes géologiques parviennent à créer des pigments minéraux qualifiés d'ocre, aux multiples teintes (beige, jaune pâle, jaune vif, jaune d'or, orangé, rouge sang, teinte rouille, violet, brun).

-. Lors de la formation géologique de gisements métallifères, des magmas venus des profondeurs à travers les grandes cassures atteignent les zones de surface de l'écorce terrestre et entraînent toutes sortes d'éléments chimiques et le pigment ferrugineux est ensuite créé par minéralisation.

-. Lors d'éruption volcanique les magmas, surtout riches en silice et alumine, contiennent du fer qui colore très fortement les roches en rouge, noir ou violet. Ensuite le fer s'oxyde par vieillissement créant des oxydes ou hydroxydes de fer. Les cristallites, nées de cette évolution, sont des pigments d'ocre où le jaune, le rouge et le violet dominant (cas de l'Ile Maurice-Islande) [11].

-. La principale origine des ocres est l'altération des roches par le climat. On trouve des latérites surtout en domaine intertropical (elles recouvrent 33 % des continents) où le fer oxydé leur donne leur couleur rouge. C'est bien le cas des ocres du Lubéron (France) [11].

Des sépultures ou des grottes préhistoriques ornées avec des traces d'ocre ont été retrouvées sur tous les continents (Europe, Afrique, Brésil, Amazonie, Australie).

D'autre part, le fait de retrouver des ocres rouges sur des sites où uniquement l'ocre jaune était présente fait penser que l'obtention de l'ocre rouge par calcination de l'ocre jaune était connue dès la préhistoire [11].

Les textes Egyptiens sont écrits sur papyrus avec une encre noire à base de carbone, et une encre rouge à base d'ocre pour mettre en avant les dates ou les têtes de chapitres (d'où le nom **rubrique** du latin ruber signifiant rouge).

Dans l'Egypte antique les ocres rouges et jaunes étaient largement utilisées dans les parois des tombes et des monuments, avec une codification symbolique de la couleur. Par exemple les corps des hommes étaient à l'ocre rouge, celui des femmes à l'ocre jaune [12].

II.2.3. Couleur des ocres

La couleur rouge était obtenue, depuis l'Antiquité, par l'emploi de divers pigments, seuls ou combinés, tels que les ocres (oxyde de fer), le cinabre et le vermillon (sulfure de mercure) ou le minium (oxyde de plomb).

L'hydroxyde $\text{FeO}(\text{OH})$ existe au moins sous quatre formes cristallines α , β , γ , ϵ de l'hématite (cf. I.1.4.).

La variété alpha dite goethite est la plus importante pour notre étude. Sa couleur jaune (ocre) et son fort indice de réfraction en font un pigment de bon choix.

Le secret de la couleur des ocres réside dans la présence de l'ion Fe^{3+} et de son environnement, dans deux de ses constituants qui sont l'hématite et la goethite. La goethite est un oxyde de fer hydraté de formule $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$. L'ion Fe^{3+} est le centre d'un **octaèdre** aux sommets duquel se trouvent 3 ions O^{2-} et 3 ions OH^- appelés ligands. L'hématite est un oxyde de fer de formule $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. L'ion Fe^{3+} est toujours le centre d'un **octaèdre** entouré de 6 ligands, mais ce sont ici six ions O^{2-} [13]. La figure 7 illustre la disposition octaédrique des ligands autour des ions Fe^{3+} dans la goethite et l'hématite.

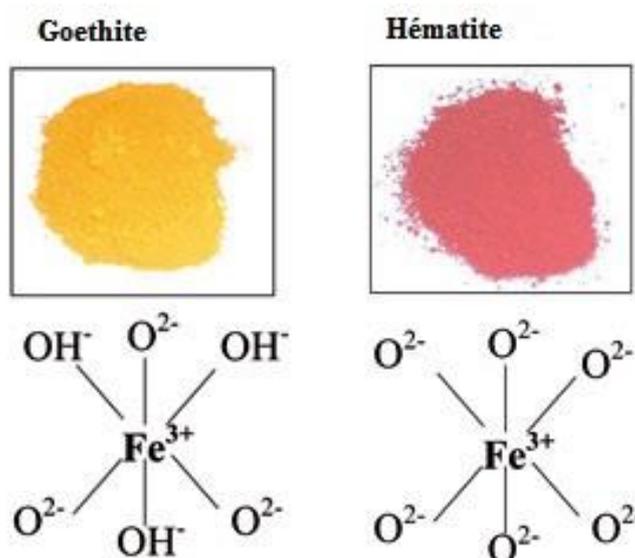


Figure 7: Couleur et disposition des octaèdres de l'hématite et la goethite [13]

Quand un pigment naturel ne contient que de la goethite jaune, il faut le déshydrater pour obtenir de l'hématite rouge selon l'équation (1). C'est le principe de la cuisson des ocres (tableau 4) ; ΔQ étant l'énergie correspondante à la température de réaction.

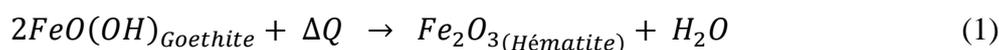


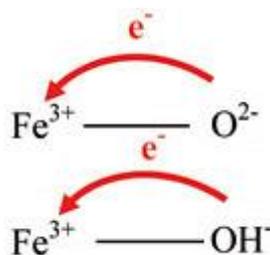
Tableau n°4: Couleur des ocres en fonction de la température de cuisson [13]

Température de cuisson	25°C	300°C	950°C	1250°C
Couleur obtenue	Jaune	Orange	Rouge	Violet

La couleur des ocres dépend de leur interaction avec la lumière. Comme nous l'avons souligné plus haut, l'absorption et la réflexion sont sélectives en longueur d'onde. Seule la lumière non absorbée pourra être réfléchiée par le matériau et déterminera sa couleur.

L'énergie du photon de la lumière incidente sur le pigment, excite un électron de valence du ligand (ions O^{2-} ou OH^-) qui peut occuper temporairement une orbitale vide du cation Fe^{3+} .

Un tel transfert est assimilable à une réaction d'oxydo-réduction (figure 8), mais il n'y a pas alors de puits de potentiel suffisamment profond pour qu'il y ait réaction et il y a rapidement retour de l'électron à l'état fondamental [14].

**Figure 8:** Transfert d'électrons entre le fer et les ligands [14].

Cette transition, appelée transfert de charge, n'est soumise à aucune règle de sélection. Elle ne dépend que du recouvrement des orbitales, c'est-à-dire du degré de covalence de la liaison. La radiation émise suite à cette transition est intense et explique le fort pouvoir colorant de ces oxydes de fer. Ces transferts de charges correspondent à l'absorption des photons de la lumière visible les plus énergétiques, situés dans le domaine des petites longueurs d'onde inférieures à 580 nm. Le violet et le bleu sont ainsi absorbés et les ocres apparaissent donc soit jaune soit rouge selon la longueur d'onde λ à partir de laquelle les photons ne sont plus absorbés.

La goethite est jaune, l'hématite est rouge

Plus la liaison entre l'ion Fe^{3+} et les ligands est ionique, c'est-à-dire plus le ligand est électronégatif, plus l'énergie correspondant au transfert de charge est importante et donc plus la bande d'absorption se déplace vers les faibles longueurs d'onde.

Les spectres d'absorption et de réflexion, présentés respectivement par les figures 9 et 10, réalisés par B. Bonnemain [15] dans le domaine du visible montrent que la goethite absorbe moins et réfléchit plus que l'hématite et que le front d'absorption de la goethite se situe ainsi à une longueur d'onde λ_s plus petite que pour l'hématite. La goethite apparaît jaune et l'hématite rouge. Les raies bleues et violettes sont fortement absorbées pour la goethite et l'hématite.

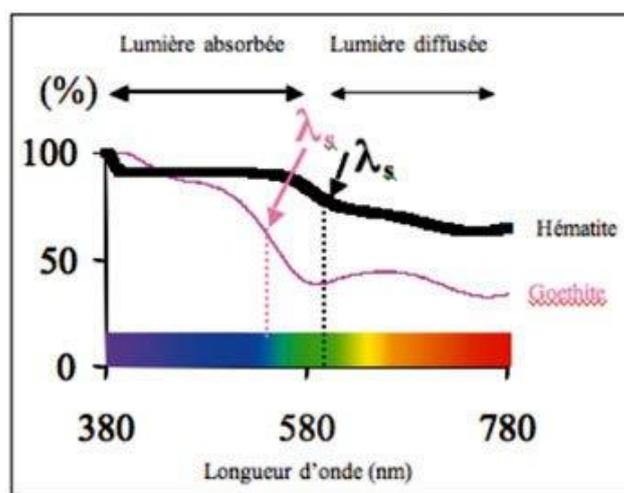


Figure 9: Spectres d'absorption de l'hématite et de la goethite dans le visible [15].

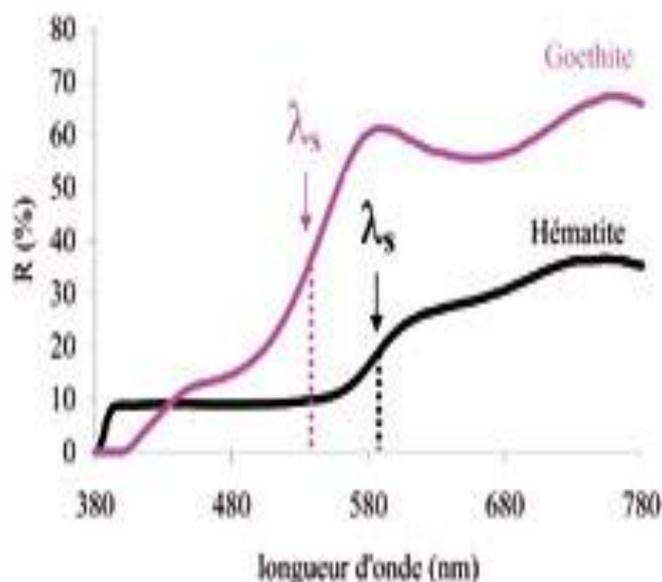


Figure 10: Spectres de réflexion de l'hématite et de la goethite dans le visible [15].

Les ocres qui contiennent un mélange de goethite et d'hématite possèdent une bande d'absorption qui se déplace vers les grandes longueurs d'onde quand la proportion d'hématite augmente, l'ocre devient plus rouge.

Les ocres qui ne contiennent que de la goethite ou que de l'hématite sont d'autant moins rouges que la proportion de charges blanches augmente et ceci indépendamment de la nature chimique de ces charges. Elles perdent progressivement leur propriété rouge.

II.3. Les pigments artificiels

Des pigments artificiels peuvent être obtenus par le mélange, en proportions déterminées, de certaines substances (quartz, phosphate de calcium, feldspath, biotite, stéatite) avec les pigments naturels. Ces ajouts permettent de les diluer et de modifier certaines de leurs propriétés (pouvoir couvrant, absorption, réflexion, adhésion...). En effet, certaines de ces associations peuvent ne pas exister dans la nature.

Un traitement thermique est également effectué dans certains cas pour changer la couleur du pigment. Par exemple, la goethite (jaune) se transforme en hématite (rouge) par chauffage à l'air vers 450° C jusqu'à 950°C (tableau 4).

Ainsi, les artistes magdaléniens de la région ariégeoise ont préparé de véritables peintures selon des recettes en apprentissage. Ces peintures comprenaient [16] :

- Un ou plusieurs pigments donnant la couleur,
- Une ou plusieurs charges comme diluant ou destinées à modifier certaines caractéristiques de la préparation,
- Un constituant liquide (eau, huile, etc.) servant à lier les particules solides. Ce liant, détermine la consistance de la peinture et peut, comme la charge, renforcer l'adhésion du produit sur le support.

II.4. Taille des grains

II.4.1. Effet de la taille des particules sur les propriétés optiques

La taille des particules constituant le pigment a un effet important sur ses différentes propriétés. Notons que lorsque le pigment est constitué de grains de tailles fines, la surface spécifique est grande et sa capacité d'absorber la lumière (pouvoir

tinctorial) augmente. Par exemple, la taille de 1 μm [4] est optimale dans l'utilisation de l'oxyde de titane TiO_2 [6].

Un pigment est une substance naturelle ou synthétique organique ou inorganique, ayant la propriété d'absorber une partie de la lumière (une partie du spectre selon leurs longueurs d'ondes) et réfléchir des radiations donnant la couleur perçue par l'œil, comme l'illustre la figure 11. La finesse de la taille des particules constituantes les pigments améliore leurs propriétés optiques et leurs qualités requises dans leurs utilisations dans les domaines de peinture, d'encre et dans les diverses industries comme les textiles, l'agro-alimentaire et le cosmétique.

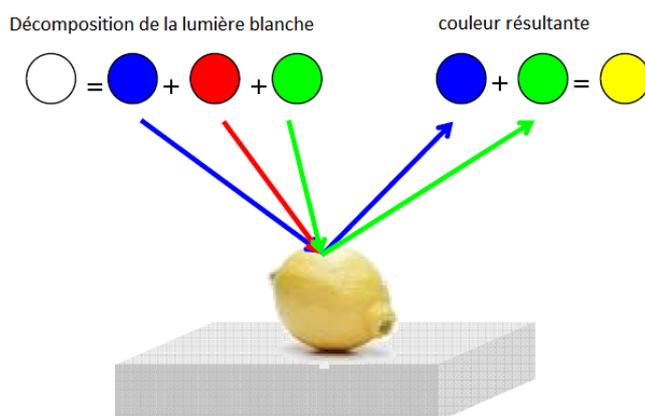


Figure 11: Apparition de la couleur d'un objet irradié par une lumière blanche

II.4.2. Finesse des pigments broyés

Lorsque les particules de pigment sont finement broyées, les espaces entre elles occupés par le liant transparent, de tailles microscopiques sont négligeables. Ceci donne aux peintures des propriétés de pouvoir couvrant, d'opacité et de densité élevée.

Ainsi, un pigment finement broyé permet aux particules un meilleur enrobage et donne un film de peinture plus lisse et plus brillant.

Trois sortes de pigments sont actuellement utilisées dans l'industrie de la peinture [17], à savoir :

- Les oxydes métalliques, en majorité blancs,
- Les minéraux, terres et ocres,
- Les composés organiques et organométalliques.

La taille des particules de ces différents types de pigments peuvent affecter l'apparence finale de la surface revêtue. Une peinture peut être brillante, mate ou satinée, en fonction de la taille des particules. Cet effet est lié aux phénomènes de diffusion, de réflexion et de réfraction de la lumière.

Les petites particules dans la peinture donnent des revêtements uniformes et plus brillants, où l'angle de la lumière incidente est proche de l'angle de la lumière réfléchi.

Les particules les plus fines réduisent les imperfections du film, tandis que l'activité chimique augmente, comme pour les peintures automobiles par exemple.

Le pigment de fer (oxyde de fer) traité dans ce travail est un matériau cristallin dont la granulométrie est comprise entre 0,6 et 40 μm (voir V.4).

II.4.3. Effet de la granulométrie sur la performance finale du revêtement

La granulométrie fine des pigments peut aussi avoir l'inconvénient de favoriser l'effet de farinage qui consiste en un détachement de poussière qui s'entasse sur la surface peinte.

Cet effet est également un signe que le revêtement est vieillissant. Les petites particules augmentent cet effet indésirable, même si elles permettent une bonne résistance aux intempéries.

Les forces d'interactions entre les particules influencent directement le degré de dureté du revêtement et ainsi sa longévité [1].

La facilité d'application d'un pigment ou d'une peinture est déterminée par la distribution de la taille des particules des éléments colorants.

La taille des particules détermine directement la force tinctoriale ou la profondeur de couleur.

II.4.4. Effet de la taille des grains sur les propriétés rhéologiques et la stabilité

Lorsque le pigment est constitué de grains de tailles très fine, sa viscosité augmente et les problèmes de sédimentation et de floculation (précipitations en surface) sont résolus. Ces deux phénomènes peuvent notamment modifier d'une manière significative l'intensité de la couleur d'une formulation. Il est possible de limiter les phénomènes de floculation et d'agglomération par ajout de tensioactifs. Les mécanismes physiques et chimiques mis en jeu consistent à limiter les interactions

inter-particulaires par effet stérique ou électrostatique. Cela a pour effet de limiter la sédimentation et d'agrégation.

Les caractéristiques rhéologiques telles que la concentration, la viscosité, l'adhérence ou le comportement thixotrope sont affectés par la distribution granulométrique [16, 18,19]. La thixotropie est une propriété de peinture en état de gel de se liquéfier sous l'action d'un pinceau et de revenir à son état de gel dès que l'action mécanique est terminée.

II.4.5. Corrélation entre la taille des grains et les contraintes de surface

La loi de LAPLACE, donnée par l'équation (2), met en relation la taille des grains Φ et l'énergie superficielle γ

$$P_{int} = P_{ext} + \frac{4\gamma}{\Phi} \quad (2)$$

La pression à l'intérieur de chaque grain P_{int} doit équilibrer la pression extérieure P_{ext} mais aussi les tensions liées à l'énergie superficielle γ . Ainsi, quand la taille des grains (Φ) diminue, la pression interne des grains augmente. Ce type de comportement traduit l'effet de l'énergie de surface sur les propriétés des matériaux nanométriques.

En revanche, l'inverse peut être également observé ; c'est -à- dire une augmentation du paramètre de maille avec la diminution de la taille des grains. Ce comportement a été observé pour $BaTiO_3$, c'est une analyse plus précise qui a permis d'expliquer ce paradoxe apparent en montrant que c'est la tension superficielle A qui doit figurer dans la loi de LAPLACE au lieu de l'énergie de surface γ . Ceci traduit l'effet de la contrainte de surface, et permet par la suite de rendre compte de l'évolution du paramètre de maille avec la taille des grains d'après l'équation (3) [20].

$$P_{int} - P_{ext} = \frac{2A}{R} \quad (3)$$

Où R est le rayon de courbure de la surface et A est la tension superficielle exprimée en Nm^{-1} .

II.5. Analyse morphologique

La morphologie des particules joue un rôle dans le comportement thixotrope des fluides. La thixotropie est la propriété des fluides à la variation de leur viscosité en fonction du temps.

Par exemple, des travaux réalisés par John C et al. [18] sur l'influence de la forme des particules de pigment sur les propriétés de résistance à la traction dans le plan des

couches de revêtement à base de Kaolin, ont montré que la viscosité intrinsèque (μ) de particules ayant le même volume est directement liée à leur rapport d'aspect (figure 12) [18,19].

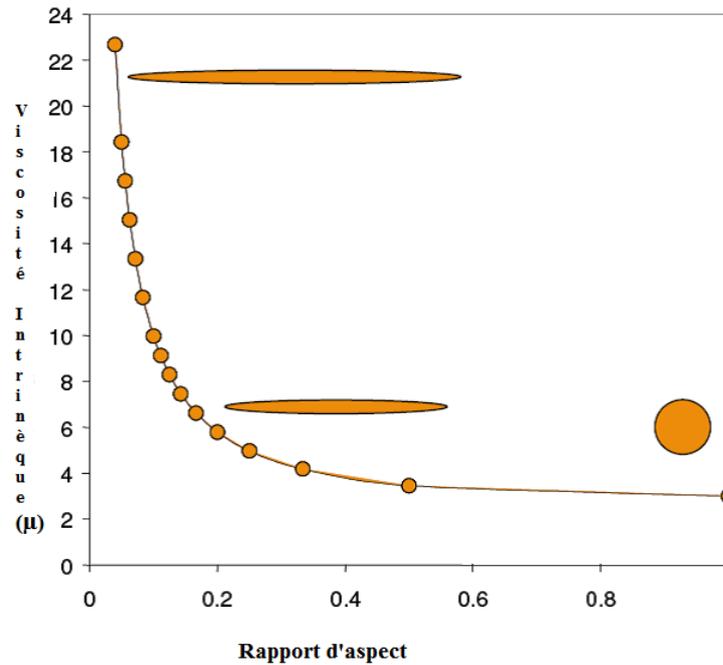


Figure 12: Relation entre la viscosité intrinsèque et le rapport d'aspect

Les Pigments de kaolin de granulométrie semblable ont une résistance à la traction plane. La rigidité de la couche de revêtement augmente à mesure que le facteur de forme des particules d'argile augmente. En revanche, l'allongement à la rupture diminue. Le facteur de forme est défini par les rapports d'aspect et de sphéricité des grains dans les paragraphes II.5.1. et II.5.2.

Ces observations sont interprétées en termes de la microstructure des couches de revêtement. Dans ce travail mené sur le pigment de kaolin, la granulométrie est généralement comprise entre 0,1 et 50 μm , avec un D_{50} compris entre 1 et 10 microns. Elle peut être mesurée en mode liquide en utilisant l'eau comme donné par l'exemple de la figure 13 ou en mode sec en utilisant la vibration ou l'aspiration comme donné par l'exemple de la figure 14 [18,19].

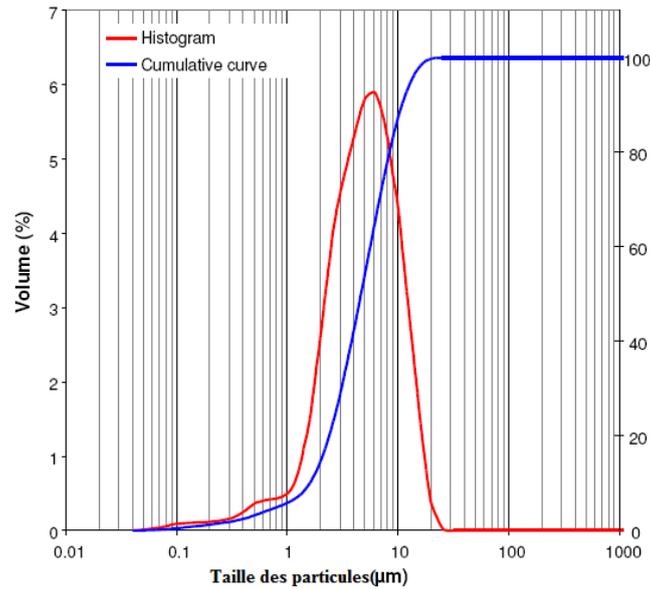


Figure 13: Distribution granulométrique obtenue en mode liquide

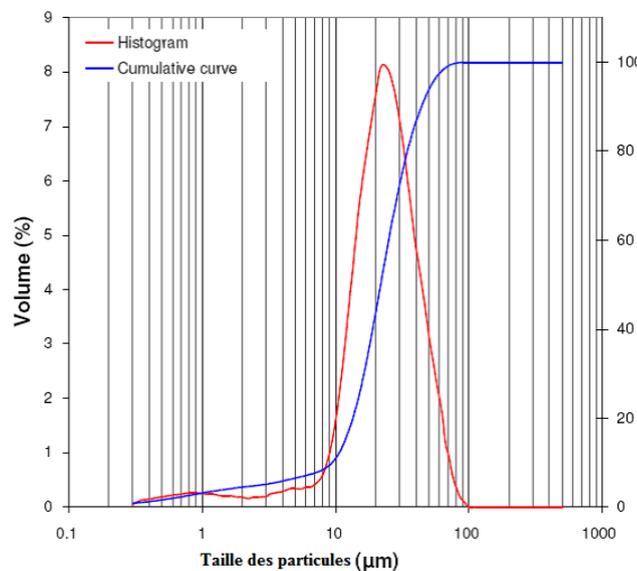


Figure 14: Distribution granulométrique obtenue en mode sec

Les paramètres morphologiques qui peuvent être utilisés dans cette étude sont les rapports d'aspect et de sphéricité définis comme suit :

II.5.1. Rapport d'aspect

Le rapport d'aspect est le rapport entre le féret minimum et le féret maximum comme présenté par la figure 15. Le rapport d'aspect qui est un paramètre permettant à l'anisotropie de forme de quantifier la particule ou le grain.

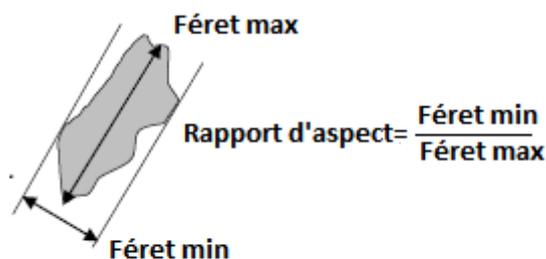


Figure 15 : Représentation graphique du rapport d'aspect (forme de grain)

II.5.2. Sphéricité

La sphéricité est définie par le rapport entre le rayon des cercles inscrits et la rayon du cercle circonscrit d'un grain ou particule de pigment comme le montre la figure 16.

Ce paramètre permet à l'écart de circularité d'être quantifié.

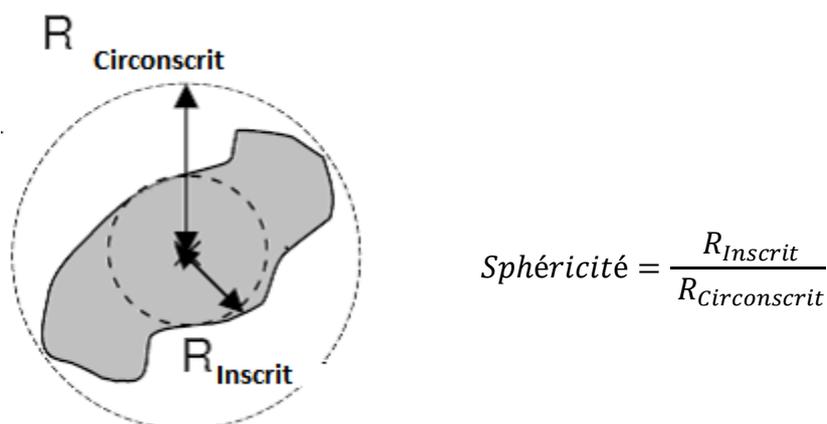


Figure 16 : Représentation graphique de la sphéricité (forme de grain)

II.6. Utilisations

Les pigments sont dispersés dans des substrats pour diverses applications. Nous citerons à titre d'exemple la fabrication d'encre, de peintures, de plastiques, de caoutchoucs, des fibres textiles synthétiques, des cosmétiques, des lentilles de contact, des détergents et savons, des cires et céramiques. Les pigments gardent une structure cristalline ou particulaire pendant tout le processus de coloration [2].

II.6.1. Teinture

Un pigment, utilisé seul ou en mélange avec d'autres pigments de couleurs différentes, permet d'obtenir la teinte souhaitée.

Les Egyptiens utilisaient des oxydes de fer pour créer la couleur rouge quand ils gravaient des hiéroglyphes (écritures difficiles à lire).

II.6.2. Utilisation en imagerie médicale

L'imagerie médicale, basée sur la technique de résonance magnétique nucléaire, utilise comme produit de contraste des oxydes de fer, sous deux formes:

- Forme micro-particulaires, dite *small superparamagnetic iron oxide* ou SPIO, de plus de 50 nanomètres.

Les particules sont injectées dans les veines, pour détecter les lésions hépatiques de petite taille et les caractériser. Une ingestion par la bouche permet aussi de diagnostiquer certains problèmes du tube digestif.

- Forme nano-particulaires, dite *ultra small superparamagnetic iron oxide* ou USPIO).

Après administration intraveineuse, étant moins capturés par le foie et la rate, ils ont une demi-vie plasmatique assez longue (plus de 36 heures).

Ils sont utilisés pour détecter des cancers, des maladies dégénératives et inflammatoires. Ce sont aussi des bios-marqueurs permettant de mesurer l'effet de certains traitements [21].

Ces oxydes sont, sous ces deux tailles différentes, souvent formulées avec du dextrane ou ses dérivés [22]. Le dextrane est un polymère de destrose (glucose), appartenant au groupe des colloïdes jouant un rôle de conservateur des sols.

En dépit des risques suspectés pour la santé, les nanoparticules d'oxyde de fer sont approuvées par la FDA ((Food and Drug Administration): Denrées Alimentaires et Médicaments) au regard du bénéfice qu'ils apportent pour le diagnostic de certaines pathologies, grâce au champ magnétique local qu'ils génèrent (effet superparamagnétique). Les oxydes métalliques nano-particulaires sont ainsi très intéressants comme produits de contraste [23].

II.6.3. Alimentation

L'oxyde de fer est aussi utilisé comme colorant alimentaire sous une forme commerciale appelée (E172).

Conclusion

L'étude menée dans ce chapitre sur les pigments nous a permis de tirer les informations de base suivantes :

Les propriétés des pigments sont le Pouvoir couvrant, la Force colorante, la Finesse et Forme des particules et leurs répartitions.

Les pigments apportent aux peintures la couleur, l'opacité, la protection, la résistance et la microporosité.

Les pigments peuvent être naturels, synthétiques et organiques.

Certains ajouts peuvent modifier leurs propriétés. Des traitements thermiques sont aussi à l'origine de changements de couleurs des pigments.

Les oxydes de fer peuvent constituer la source de pigments de plusieurs couleurs de base. L'hématite et la goethite sont les deux principaux pigments d'oxyde de fer.

Les propriétés optiques de ces pigments, relatives à l'absorption, la réflexion et la transmission de la lumière, déterminent leurs pouvoirs de colorations.

Comme nous l'avons souligné plus haut, l'absorption et la réflexion sont sélectives en longueur d'onde. Seule la lumière non absorbée pourra être réfléchiée par le matériau et déterminera sa couleur.

Lorsqu'un pigment est constitué de grains très fins, la peinture obtenue a de meilleures propriétés de pouvoir couvrant, d'opacité et de densité.

Les pigments trouvent leur utilisation dans divers domaines comme la teinture, l'imagerie médicale et l'alimentation.

BIBLIOGRAPHIE – Chapitre II

- [1] Mariane BOHIC, caractérisation de la surface de pigments traités par des polyesters acryliques, Thèse de Doctorat de l'Ecole des Mines de Paris en Sciences et Génie des Matériaux, 2007
- [2] DCMA, American Inkmaker, June 1989
- [3] <http://www.natureprehistorique.com/contenu/fabrication-des-pigments>
- [4] M. MORVAN Fabrice, Elaboration, Caractérisation et développement de nouveaux grades de pigments aluminium, Thèse de doctorat en physico-chimie de la matière condensée, Université de Bordeaux I - France, Ecole doctorale des Sciences Chimiques, p-47, janvier 2002
- [5] <http://Jcfressaix.free/chezJC>
- [6] Lucie ARMAND, Effet des nanoparticules de dioxyde de titane sur les métalloprotéases, influence des paramètres physicochimiques, thèse de doctorat, Institut des Sciences et Technologies (Paris Tech) pages 12-15, 2011
- [7] <http://www.dotapea.com/terresrouges.htm>
- [8] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7^{ème} édition DUNOD, Paris (1998), ISBN 2100032674
- [9] Nicolas Sardos, Nino del-Solar-Velarde, Rémy Chapoulie et Luis Jaime Castillo Butters, Caractérisation physico-chimique de pigments de peintures murales mochica San José de Moro, Journal de la société des Américanistes, 2017, 103-1.
- [10] BOUGUERIA HASSIBA, Synthèse et structure de complexes de métaux de transition à ligands azoïques tinctoriaux, Thèse de doctorat en Sciences (Chimie inorganique), Université Constantine 1, Faculté des Sciences exactes, Département de Chimie, (2014) p.7
- [11] Marie Triat, Les Ocres, Editions CNRS, (2010), ISBN 9782271067302
- [12] Jean-Yves, Passion Aquarelle, Chapitre : Des couleurs issues de la terre, 2012
- [13] M. Elias, C. Chartier, G. Prévot; La couleur et la composition des ocres, Rapport CNRS 2004
- [14] M. Elias, C. Chartier, G. Prévot, H. Garay, C. Vignaud, The color of ochres explained by their composition in Materials Science & Engineering B 127 (2006) 70-80

- [15] B. Bonnemain, Nanoparticles: The industrial viewpoint. Applications in diagnostic imaging, *Annales Pharmaceutiques Françaises* Vol. 66, Issues 5-6, (2008), p. 263-267
- [16] Annemieke J. W. Ten Brinke, A Louise Baily, B Henk N. W; Lekkerkerker and Geoffrey C. Maitland, Rheology modification in mixed shape colloidal dispersions, Part 2: Mixtures. *Soft Mater* Vol. 4, (2008), p. 337-348
- [17] Dino Vissault et Yannick Scherer, Rapport sur la technologie de la construction-Lot peinture- Université Paris-Est, Marne-La-Vallée, 2007
- [18] John C. Husband, Janet S. Preston Len F. Gate Alisair Storer Peter Creaton, The influence of pigment particle shape on the in-plane tensile strength properties of kaolin-based coating layers, *Tappi Journal*, Volume 5, N° 12 (2006)
- [19] Annemieke J. W. Ten Brinke, A Louise Baily, B Henk N. W; Lekkerkerker and Geoffrey C. Maitland, Rheology modification in mixed shape colloidal dispersions. Part I: Pure components. *Soft Matter*, Volume 3, (2007), p. 1145–1162
- [20] Khalid OUZAOUIT, Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques à base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite, Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon Var, Octobre 2007, P-10
- [21] Oleg Lunov, Tatiana Syrovets, Berthold Büchele, Xiue Jiang, Carlheinz Rocker, Kyrlyo Tron, G. Ulrich Nienhaus, Paul Walther, Volker Mailänder, Katharina Landfester, Thomas Simmet, The effect of carboxydextran-coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles on C-Jun N-terminal kinase-mediated apoptosis in human macrophages, *Biomaterials*, Vol. 31, Issue 19, (2010), p. 5063-5071
- [23] Jesse L. Winer, Charles Y. Liu, Michael L.J. Apuzzo, The use of nanoparticles as contrast Media in Neuroimaging: A Statement on Toxicity, *World Neurosurgery*, Vol. 78, Issue 6, (2012), pp. 7009-7011
- [23] Dominique Sacchi, *Le Magdalénien : Apogée de l'art quaternaire*, Edition La Maison des Roches-Paris, 2003. ISBN : 2912691168

CHAPITRE III

MOYENS EXPERIMENTAUX UTILISES

Introduction

Ce travail de thèse est consacré à l'étude physicochimique de pigments d'oxyde de fer et de calamine [1] et leurs caractérisations seuls et en mélanges. Ces mélanges sont réalisés avec addition de calamine dans le pigment à raison de 5, 10, 15, 20, 25 et 35%. Différents moyens expérimentaux ont été utilisés.

L'analyse chimique des matières a été faite par spectrométrie de fluorescence aux rayons X. Les observations micrographiques ont pour but de définir la structure des matières premières traitées.

Concernant l'aptitude au broyage des matières étudiées [2], nous avons entamé une série d'essais de broyage avec un broyeur à disque. Le produit broyé est ensuite tamisé à la maille de 32 μm . L'objectif étant d'obtenir une poudre assez fine qui répondra à une bonne qualité de la surface. En effet, il a été montré que les propriétés rhéologiques dépendent de la finesse des grains [3].

La densité réelle est mesurée par un pycnomètre.

La distribution granulométrique des échantillons est étudiée au moyen d'un microgranulomètre laser Mastersizer 2000 de la firme Malvern [4]. Les particules sont assimilées à des sphères équivalentes [5].

La détermination du cycle d'hystérésis sur les poudres d'oxydes de fer rouge (A) et de la calamine (C) a été effectuée à la température ambiante avec magnétomètre à échantillon vibrant de Microsense VSM.

Nous avons utilisé l'analyse thermogravimétrique comme méthode de référence pour déterminer la quantité de matières entrant en réaction pour la formation de la mixture de pigment et des phénomènes qui peuvent se dérouler au cours du chauffage.

L'étude par analyse thermique simultanée a été réalisée par un appareil de type TA-Instruments SDT.Q.600.

Le microscope électronique à balayage utilisé dans le cadre de ce travail de quantification minéralogique est un microscope de type Quanta 250 avec un analyseur AMETEK.

Les mesures de transmission optique effectuées à température ambiante sur nos échantillons ont été réalisées par un spectrophotomètre UV-Visible-IR, de marque Agilent type Carry 5000.

III.1. Analyse chimique

La spectrométrie de fluorescence des rayons X (FX, FXR) est une technique d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière qui est la fluorescence de rayons X.

Lorsque la matière est bombardée avec un faisceau de rayons X, la matière réémet de l'énergie propre à elle sous la forme de rayons X. Les rayons X émis par la matière forment un spectre qui est caractéristique de la composition de l'échantillon.

L'analyse du spectre, nous permet de déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

L'analyse du spectre peut se faire de deux manières :

- Par analyse dispersive en longueur d'onde (WD-XRF, wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry) ; (URASM)
- Par analyse dispersive en énergie (ED-XRF, energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry).

L'analyse chimique des échantillons de matières a été faite au laboratoire d'analyse chimique de l'URASM/CRTI-Annaba moyennant un appareil d'analyse par fluorescence-X de type spectromètre SRS-3000 de marque SIEMENS qui fonctionne par analyse dispersive en longueur d'onde (Figure 17).

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une Émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon.

L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique [6].



Figure 17 : Spectromètre SRS-3000 - Siémens

III.2. Observations en microscopie optique

Les observations micrographiques ont pour but de définir la morphologie de surface des composés étudiés.

Les échantillons des matières premières (pigment de fer et calamine) destinées à l'examen au microscope optique ont été récupérés respectivement de la mine de Ain-Babouche-Tebessa et du Laminoir LRB du complexe sidérurgique d'El-Hadjar. Le pigment est sous forme de tout-venant et la calamine sous forme d'écailles. Ils ont subi un polissage préalable sur des disques abrasifs de granulométries 120. 320. 600, 1000 et 4000 suivis d'un polissage final sur feutre type RAM à la pâte diamantée de 3 μm .

Les observations ont été réalisées au laboratoire de l'Ecole Supérieures des Mines et Métallurgie - Annaba, avec un microscope optique du type Nikon-ECLIPSE-LV100ND (figure 18) équipé d'une caméra. Cette technique permet la visualisation sur écran PC des micrographies à différents grossissements.



Figure 18 : Microscope optique Nikon- Eclipse-LV100ND

III.3. Broyage

Les composés étudiés ont été soumis à des séries d'essais de broyage en utilisant un broyeur à disque du laboratoire MPR/URASM/CRTI-Annaba (figure 19). La matière est séchée à 100°C pour éviter le colmatage puis broyée par petite quantité de 10 grammes selon une étendue de temps. Le produit broyé est ensuite tamisé à travers un tamis de maille égale à 32 μm .



Figure 19 : Broyeur à disque

Pour le pigment de fer, les différentes durées de broyage sont de 3, 5, 8, 12 et 15 mn. Les durées de broyage pour la calamine ont été fixées à 1, 2, 3, 4, et 5 minutes.

III.4. Tamisage

Un tamis à jet d'air du laboratoire MPR/URASM/CRTI-Annaba (figure 20), équipé de mailles de différentes tailles, a été utilisé. La maille la plus petite, de taille égale à 32 μm a servi de contrôle de l'aptitude au broyage.

La matière est pesée et déversée uniformément sur la grille du tamis. Un aspirateur assure une dépression égale à 1500 Pascal. Après une durée de 3 minutes, on recueille le refus, on le pèse et on détermine par calcul la proportion inférieure à 32 μm .



Figure 20 : Tamis à jet d'air

Le temps de broyage dépend de l'état initial des matières premières. La détermination du temps optimum de broyage est nécessaire pour chaque composant. Pour ce faire, un contrôle de la taille des grains est réalisé systématiquement après chaque séance de broyage à la maille de 32 μm .

III.5. Analyse granulométrique

La distribution granulométrique des deux types d'échantillons (pigment d'oxyde de fer et calamine de fer), broyés à différents temps, est étudiée au moyen d'un micro-granulomètre laser Mastersizer 2000 de la firme Malvern du Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) - Université 8 mai 1945- Guelma. Il fonctionne avec le préparateur d'échantillons Hydro MU.

L'Hydro MU crée une suspension de particules dans l'eau distillée (figure 21).

La diffraction laser est largement employée comme technique granulométrique pour des matériaux allant de quelques centaines de nanomètres à plusieurs millimètres. Les principales raisons de la fiabilité de ses résultats sont l'échelle de mesure, la rapidité de chaque mesure et l'absence de calibration.

L'essai est établi selon la norme ISO-13320 :2009 – Particle size analysis – Laser diffraction methods.

La diffraction laser mesure les distributions granulométriques des particules. Ceci est mesuré par la variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules dispersées.

La taille des particules est représentée par le diamètre d'une sphère équivalente, ayant le même volume que la particule.

Le faisceau lumineux et l'importance de l'angle de sa déviation permettent de mesurer la taille des particules. Ainsi, les particules de grosses tailles permettent de dévier des flux importants de lumière sur des angles faibles alors que les petites particules dévient des flux plus petits de lumière mais diffusés sur des angles plus larges. Les particules sont assimilées à des sphères équivalentes [5].

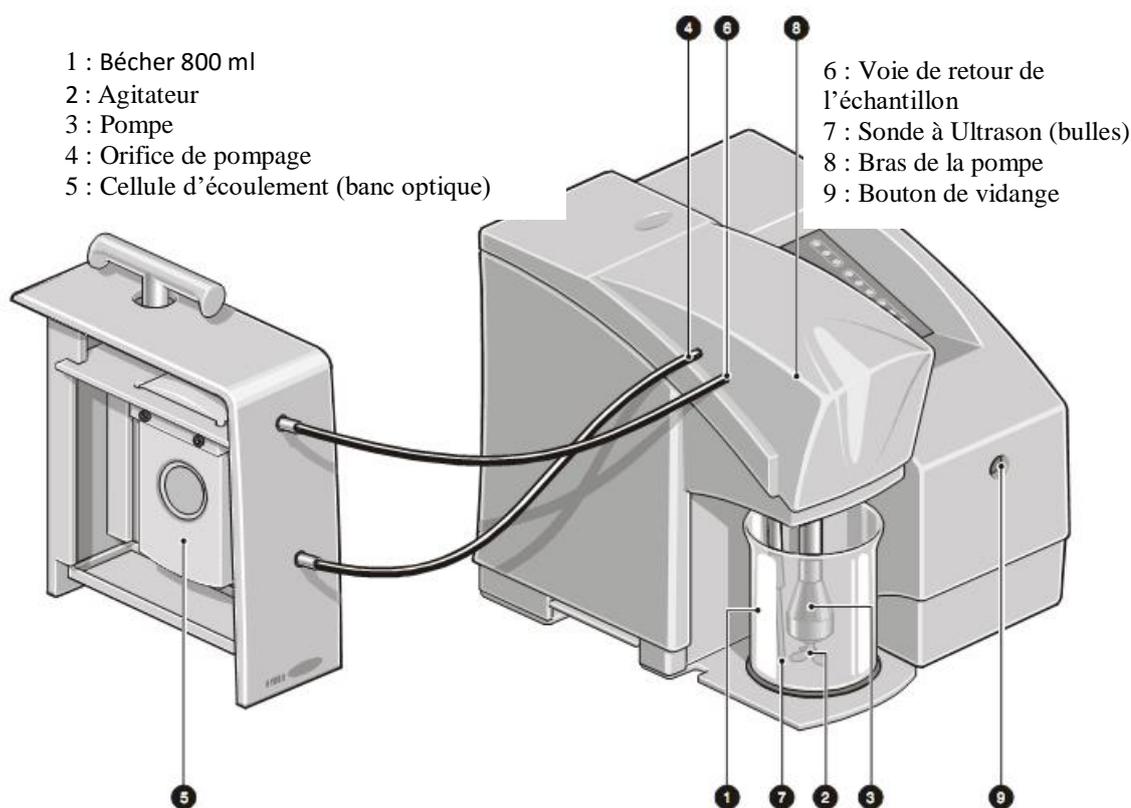


Figure 21 : Granulomètre Hydro 2000MU

Les grains de la matière à analyser sont soumis à un faisceau laser fixe et diffractent chacun la lumière selon un angle qui est fonction de sa taille. La lumière diffractée est recueillie par un détecteur multiéléments. L'image de diffraction obtenue est transformée en utilisant un modèle optique. Le résultat, illustré sous forme de courbe semi-logarithmique, est une distribution de particules en volume (diamètre d'une sphère de volume équivalent).

III.6. Mesures magnétiques - Cycle d'hystérésis

Les champs magnétiques sont produits par des courants électriques. A l'échelle atomique, les orbites électroniques créent des champs magnétiques élémentaires. Le résultat de l'alignement des aimants élémentaires dans un corps solide se présente comme une aimantation M qui est le moment magnétique par unité de volume.

Cet alignement est réalisé par application d'un champ magnétique extérieur H . On définit ainsi la susceptibilité magnétique (χ) d'un matériau [7] comme étant sa réponse au champ magnétique extérieur.

Un corps soumis à un champ magnétique extérieur " H ", subit une aimantation " M " de sorte que celle-ci s'exprime par la relation (4)

$$M = \chi \cdot H \quad (4)$$

Où M est l'aimantation induite par le champ H en fonction de la susceptibilité magnétique χ du matériau. Le sens et l'intensité de l'aimantation dépendent essentiellement de χ . Elle est croissante avec la quantité de magnétite dans le matériau d'après l'équation 5 suivante :

$$\chi = \frac{0,29 \times \%Fe_3O_4}{100} \times 10^{-6} \quad [\text{c.g.s}] \quad (5)$$

Le diagramme M - H , appelé aussi courbe d'aimantation ou cycle d'hystérésis est la courbe de réponse des matériaux magnétiques à une excitation magnétique appliquée comme l'illustre la figure 22.

La perméabilité (μ) absolue du matériau est égale au produit de la perméabilité du vide par la perméabilité relative du matériau qui elle-même égale à $\mu = 1 + \chi$.

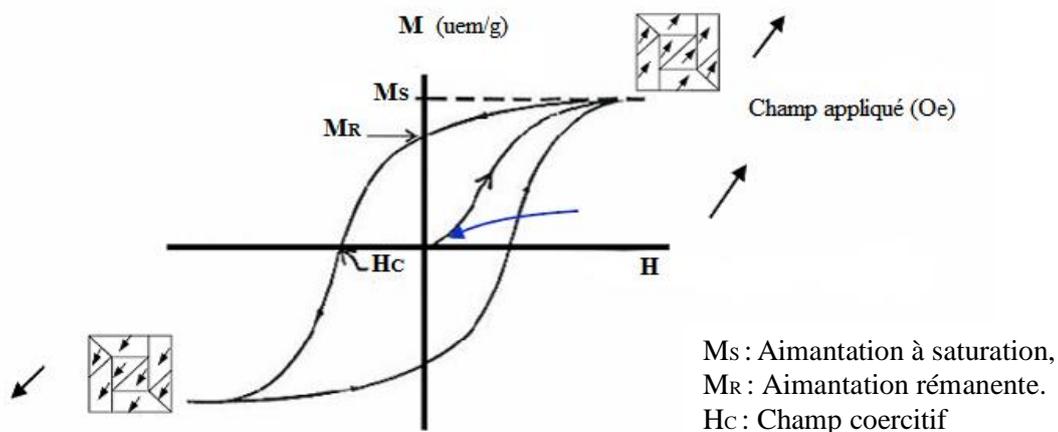


Figure 2 : Cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué

Les essais de mesures magnétiques ont été effectués au laboratoire de la Division de Procédés électriques et Magnétiques du Centre de Recherche en Techniques Industrielles CRTI-Cheraga-Alger, sur les poudres d'oxydes de fer et de la calamine. Ces essais ont été effectués à la température ambiante. Pour ce faire nous avons utilisé le magnétomètre à échantillon vibrant de Microsense VSM montré par la figure 23.

Dans le VSM, la vibration d'un échantillon magnétique à proximité d'un ensemble de bobines crée un flux variable. Ce flux est proportionnel au moment magnétique qui est proportionnel au moment magnétique mesuré et tracé en fonction du champ magnétique (H), de l'angle du champ, et de la température de l'échantillon. L'échantillon est relié par une tige (porte échantillon) à une source de vibration. L'échantillon est placé au milieu d'un ensemble de bobinages de détection dans lesquels une tension est induite. Un électroaimant entourant l'échantillon est utilisé pour faire varier le champ dans lequel l'échantillon est exposé de sorte que l'aimantation peut être mesurée en fonction du champ appliqué.

Le logiciel du VSM, EasyVSM peut être installé pour extraire les différents paramètres magnétiques afin de caractériser une large variété d'échantillons pour différentes gammes de coercivité.



Figure 23 : Magnétomètre à échantillon vibrant de Microsense VSM

III.7. Analyse thermique simultanée

L'analyse thermique des matériaux désigne toute technique de mesures où le changement d'une propriété d'un échantillon est lié à une variation de température imposée.

Dans le cas où une évolution de température est imposée au cours du temps, nous distinguons par exemple l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique de mesure de la variation de la masse d'un échantillon subissant un régime de température sous atmosphère contrôlée (mesure de la perte et / ou gain de masse en fonction du temps et/ou de la température).

Cette variation de masse peut être une perte de masse (émission de vapeurs) ou gain de masse (fixation de gaz).

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) est une technique de mesure pour identifier le flux de chaleur associé à des phénomènes sur l'échantillon étudié par comparaison avec une référence (inerte) alors qu'un profil de température est imposé. (Détection des phénomènes tels que les changements de phase, les transitions vitreuses, les cristallisations, les fusions) [8].

Cette technique détermine la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon soumis à une programmation de température sous atmosphère contrôlée. Un grand nombre de transitions (fusion, cristallisation, transition vitreuse...) ne s'accompagnent pas d'une variation de masse. Ces transitions qui ne sont pas détectées par l'analyse thermogravimétrique le sont par les analyses thermiques et d'enthalpie différentielles [9].

À différentes températures, des réactions chimiques peuvent libérer des espèces gazeuses ou former des oxydes entraînant une variation de masse de l'échantillon. Ce changement de masse est enregistré en fonction de la température [9,10].

On distingue deux types de DSC :

- La DSC à flux de chaleur,
- La DSC à pouvoir de compensation.

Ces deux types de DSC utilisent une méthode différentielle de mesure qui se distingue par une méthode de mesure comparant le produit à un échantillon dont la masse est du même ordre et dont on connaît les caractéristiques. On mesure la différence de température entre les deux produits.

La DSC à flux de chaleur est une méthode qui permet de mesurer l'échange de chaleur via une résistance thermique. Le signal mesuré correspond à la différence de

température. Cette mesure donne l'intensité de l'échange de chaleur et est proportionnelle à la vitesse du flux de chaleur.

Les thermogrammes tels qu'ils sont obtenus permettent une lecture directe de la température ainsi que celle de la valeur de la chaleur de la réaction de décomposition.

Nous avons utilisé l'analyse thermogravimétrique comme méthode de référence pour déterminer la quantité de matières entrant en réaction pour la formation de la mixture de pigment et des phénomènes qui peuvent se dérouler au cours du chauffage.

Cette analyse nous permettra la connaissance des réactions de dissociation ou d'oxydation qui se produisent et qui auraient une influence sur le comportement des matières isolées ou en mélange.

Pour l'étude de l'analyse thermique des matières premières, nous avons utilisé un appareil de type TA-Instruments SDT.Q.600 (figure 24) de l'Unité URASM-CRTI-Annaba.

Une quantité de calamine est additionnée progressivement au pigment naturel dans la gamme de (5, 10, 15, 20, 25% et 35 %) pour optimiser le mélange de notre produit.

Ainsi, pour assurer l'uniformité du mélange et de fournir une surface de contact élevée entre les particules des deux matières constituantes du mélange recherché, nous avons sélectionné par tamisage les grains de tailles inférieures à 32 μm .

Le mélange a été effectué manuellement dans un flacon de 100 ml et soumis aux différents tests.

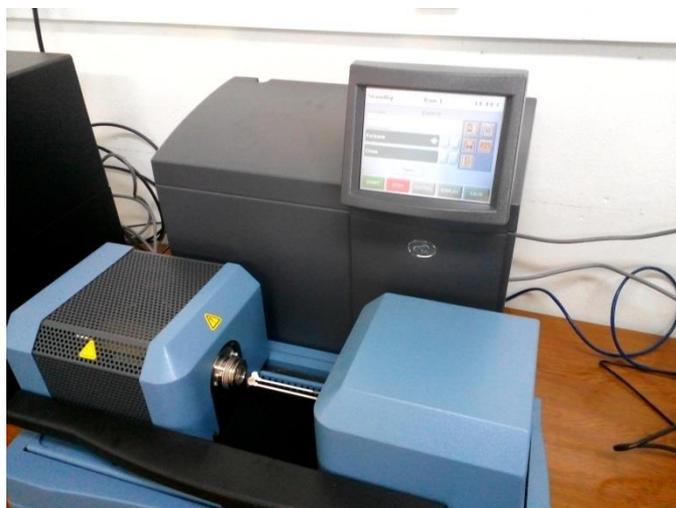


Figure 24 : TA-Instruments SDT Q 600 (ATG-DSC)

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Profil de température imposé : 1100 °C
- vitesse de chauffe β : $T(t)=T_0+\beta t$ avec $\beta=cte=10^\circ\text{C}/\text{mn}$; expérience dynamique
- atmosphère : Neutre (azote)
- débit : 100 ml/mn
- masse échantillon : < 90 mg
- porte échantillon : creuset d'alumine.

III.8. Microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur les interactions électrons-matière. Le principe consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon par un faisceau très fin d'électrons accélérés. Sous l'impact de ce faisceau, des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des photons X sont émis par la cible. Les électrons sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent le signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé sur le balayage du faisceau sur l'échantillon.

Les électrons secondaires fournissent des informations d'ordre topographique alors que les électrons rétrodiffusés mettent en évidence le contraste chimique de l'échantillon (l'intensité augmente avec le numéro atomique). La détection des photons X va permettre une analyse chimique élémentaire. La représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon est montrée par la figure 25.

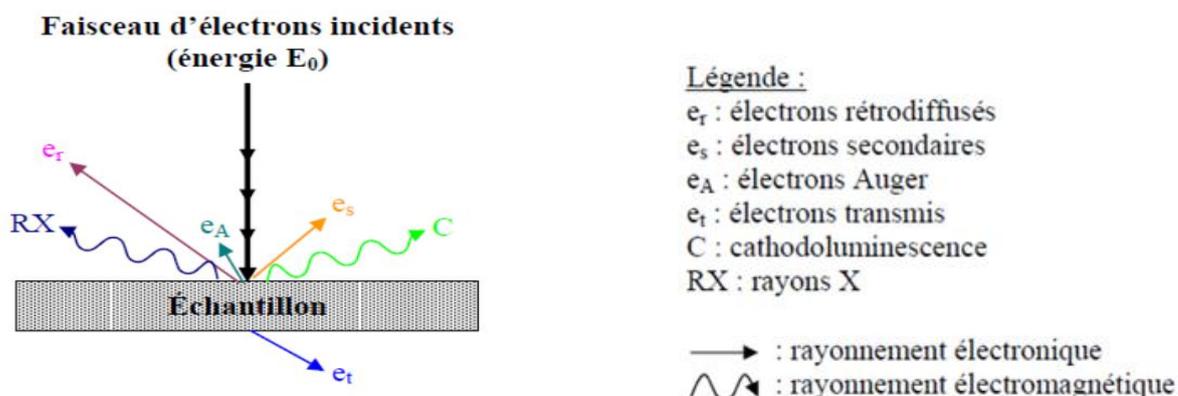


Figure 25 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électron et la surface d'un échantillon.

Le microscope électronique à balayage utilisé dans le cadre de ce travail de quantification minéralogique est un microscope de type Quanta 250 avec un analyseur AMETEK. (Figure 26) du Centre de Recherches Scientifiques et Techniques en Analyses Physicochimiques CRAPC-Alger.



Figure 26 : Microscope électronique à balayage Quanta 250

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

III.9. Analyse par diffraction des rayons X

Lorsqu'un matériau présente un ordre dans les trois directions de l'espace, matériau cristallin (cas du pigment) ou semi cristallin, il possède la propriété de diffracter les rayons X. La diffraction des rayons X est donc une technique particulièrement bien adaptée pour la caractérisation structurale des pigments de fer.

Le diffractogramme ou spectre de diffraction obtenu est composé des raies diffractées par les différentes familles de plans cristallins (hkl) du réseau cristallin de la matière analysée. Chaque composé cristallin est caractérisé par un spectre de raies de différentes intensités diffractées. Leurs indexations en leur associant les indices de Miller (hkl) des plans responsables de leur diffraction, on identifie les phases cristallines présentes dans le matériau [11,12].

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel (PDXL-2,5 : X-Ray Powder Diffraction Software) basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials), faisant correspondre les distances interréticulaires d_{hkl} aux angles 2θ enregistrés.

Dans ce type de diffractomètre, on dirige un faisceau de rayons X sur l'échantillon analysé et on enregistre le spectre des rais diffractés.

Les directions suivant lesquelles les interférences sont constructives, appelées "pics de diffraction", peuvent être déterminées par la formule (6), de la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (6)$$

Avec

D_{hkl} = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

θ = angle entre le faisceau de rayons X incident et la famille de plans (hkl)

n = ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ = longueur d'onde des rayons X.

Comme λ ne varie pas au cours d'une mesure, il suffit de faire varier l'angle θ pour repérer tous les angles de diffraction pour les différents plans cristallographiques. A l'aide d'un convertisseur, on observe l'intensité de chaque point de la mesure. Lorsque le faisceau de rayons X est diffracté, sa représentation graphique (intensité en fonction de l'angle θ) est un pic. Un balayage en θ produit un diagramme de diffraction de rayons X.

La structure cristallographique de nos matériaux a été étudiée à l'aide d'un diffractomètre Rigaku, équipé d'un tube à anticathode de cuivre (figure 27), de l'Unité de Recherches URMA-CRTI-Annaba.

Les diagrammes de diffraction ont été réalisés dans la gamme 2θ de 10 à 90° avec une vitesse de balayage de 5°/mn.



Figure 27: Diffractomètre RIGAKU

III.10. Spectrophotométrie UV-Visible

La Spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme les taux de transmission, d'absorption et de réflexion de la lumière. Cette technique nous renseigne sur les domaines en longueurs d'ondes où la transmission, la réflexion et l'absorption sont importantes ou faibles [13, 14, 15].

La couleur de la substance est complémentaire de celles des radiations absorbées.

Les mesures de transmission optique effectuées à température ambiante sur nos échantillons ont été réalisées par un spectrophotomètre UV- Visible- IR, de marque Agilent type Carry 5000 (figure 28). Ce spectrophotomètre est installé au niveau de l'Unité de Recherche URMA-CRTI-Annaba, dont la gamme spectrale s'étend de l'ultraviolet $\lambda=175$ nm au proche de l'infrarouge $\lambda=3300$ nm. C'est un spectrophotomètre à double faisceaux, l'un pour la référence et l'autre pour l'échantillon.



Figure 28. Spectrophotomètre Carry 5000

Bibliographie-Chapitre III

[1] Métallurgie physique, mécanismes structuraux, étude de la calamine. Institut de recherche sidérurgiques St-Germain-en-Laye. (Convention No 6210-61/400) (1.10.1971-31.12.1974) rapport final, Edité par la Direction Générale Information Scientifique et Technique et Gestion de l'Information EUR 5345, (1975).

[2] Site web : www.labrivert58.fr

[3] John C. Husband, Janet S, Preston Len F. Gate Alisair Peter Creaton, The influence of pigment particle shape on the in-plane tensile strength properties of kaolin-based coating layers Tappi Journal Volume 5, N°12 (2006).

[4] Technique de granulométrie à diffraction laser - Malvern Instruments .
<http://www.malvern.com/fr/products/technology/laser-diffraction/>

[5] Bernard CABANE, Formulation des dispersions, Dossier techniques de l'ingénieur, J2 185, p.13.

[6] Valérie Thirion-Merle. Spectrométrie de fluorescence X. Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes, Collection Sciences Archéologiques, 9782813001634, (2016)

[7] Toufic Jean DAOU; Synthèse et fonctionnalité de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques, thèse de doctorat, Institut de Physique et chimie des matériaux de Strasbourg1, (2007).

[8] Calorimétrie, introduction aux méthodes d'analyse thermique.
[http:// www.daneprairie.com](http://www.daneprairie.com)

[9] Stéphane Gutierrez, Introduction aux méthodes d'analyse thermique, LCG/CCM/IMSI/UdeS.

[10] A-S VINCE, Etat de l'Art des Méthodes Expérimentales d'Analyse de Risque de l'Emballage Thermique, INERIS, (2000), p.39

[11] J.P. Eberhart, Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides, Edition DOUIN Paris 1976, ISBN : 2.7040.0066.2

[12] Alexandre Gauthier, caractérisation avancée des métaux lourds dans les eaux et les sédiments du lac aylmer, sujet spécial présenté au Départements de génie civil/géologie, Faculté de sciences et génie, Université Laval/Québec (2009)].

[13] PETIT (J.), ROIRE (J.) et VALOT (H.), Encyclopédie de la peinture, formuler, fabriquer, appliquer. Érec-Puteaux, tome 1 (1999), p 429-431.

[14] TROUVÉ (A.), Rapport sur la mesure de la couleur, CETIM Afnor Paris (1991).

[15] CHRISMENT (A.), Couleur et colorimétrie. Éditions 3C Conseil Paris (1997).

Chapitre IV- Etude statistique

Prédiction du comportement thermique et de perte de masse des mélanges de minéraux

Introduction

Les méthodes de caractérisation des matériaux sont largement utilisées dans différentes étapes du contrôle de la qualité dans les sciences des matériaux et de l'ingénierie. De telles méthodes sont relativement complexes selon le cas considéré. Cette partie est consacrée au procédé de caractérisation par l'analyse thermique des matières minérales, c'est-à-dire une Calorimétrie à balayage différentiel.

L'analyse thermique est une méthode physique basée sur le chauffage. L'échantillon est chauffé graduellement en fonction du temps par rampe de température jusqu'à une température de consigne. Selon ses propriétés, l'échantillon donne une réponse thermique qualifiée par des réactions endothermiques ou exothermiques. Ces réponses sont fondamentales pour l'identification de la phase.

Dans l'industrie minérale, on utilise souvent des mélanges qui se comportent différemment des matières premières qui le constituent. La prédiction thermique du mélange entre deux ou plusieurs matériaux est très intéressante. Le comportement du mélange thermique est prédit en fonction du comportement thermique individuel de chaque élément d'entrée et du rapport de mélange.

Une modélisation mathématique basée sur le réseau neuronal est conçue afin de prédire le comportement thermique et massique du mélange, la validation par mesure et les incertitudes de prédiction sont également prises en considération.

En utilisant une telle approche, la prédiction des caractéristiques du mélange minéral est donnée par une mise en œuvre du modèle obtenu en utilisant le comportement individuel et la proportion des éléments d'entrée dans le mélange.

Le contrôle de la qualité et l'évaluation du matériel est une activité essentielle, importante et nécessaire pendant les processus de fabrication des produits et la réalisation des essais de contrôle et de performance. De la matière première jusqu'au produit final, le contrôle de la qualité et l'évaluation nécessitent un suivi continu par une prise de décision.

Dans le domaine de l'ingénierie des minéraux et des matériaux, le produit final est généralement obtenu par un mélange de différents matériaux d'intrants, de nombreuses caractéristiques doivent être connues pour décider du niveau de qualité d'un produit.

Nous nous intéressons particulièrement dans ce travail à l'analyse thermique et la perte de masse.

L'analyse thermique et la perte/gains de masse d'un matériau est définie comme une technique dans laquelle le changement de propriété de l'échantillon est lié à une variation de température imposée en fonction du temps.

À différentes températures, des réactions de changements de phases (dissociation, oxydation) peuvent se produire accompagnées de variations de masse et d'énergie [1-6]. Le principe de l'analyse thermique est donné par la figure 29.

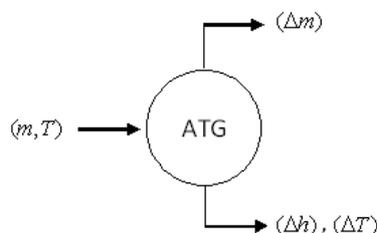


Figure 29: Principe de l'analyse thermique

L'échantillon de masse initiale est chauffé progressivement (m, T). Le changement de masse et de température est observé et enregistré pendant le processus. À la fin du processus de caractérisation, les données suivantes sont obtenues:

- (Δm) Une perte globale de masse,
- Un changement de température (ΔT) et une enthalpie calculée (Δh) .

L'entrée et la sortie du processus sont considérées comme l'entrée et la sortie du modèle mathématique.

Dans ce travail, une importance particulière est accordée à la prédiction des paramètres normalement administrés par l'analyseur thermique. Ces paramètres seront prédits par le modèle mathématique considéré en fonction de différentes proportions massives de mélanges et de leur propriété relative. La signature individuelle de la chaleur des intrants, dans notre cas, l'oxyde de calamine et le pigment sont considérés. La validation du modèle est effectuée par les données expérimentales obtenues par l'équipement d'analyse thermique, que le modèle utilisera pour prédire le comportement thermique du mélange, principalement la perte de masse et l'énergie (enthalpie).

IV.1. Projet de modèle de modélisation et d'identification

Une nouvelle idée basée sur l'utilisation combinée du modèle NN et du MTCS est introduite pour prédire la caractéristique principale, à savoir la sortie du modèle en fonction des changements aléatoires des entrées du modèle. Cette approche comprend les étapes suivantes:

- Une méthode basée sur la modélisation et l'identification est présentée.
- Un schéma informatique est développé et mis en œuvre.
- Ensuite, une description de l'analyse des mesures constituera la validation faite par l'évaluation résiduelle.
- Les résultats de la simulation sont également présentés et commentés en utilisant les méthodes MTCS pour l'évaluation des incertitudes.
- Une étude comparative basée sur les valeurs d'incertitude calculées est également fournie à la fin du document.

IV.1.1. Utilisation combinée du modèle inférentiel et de la simulation de Monte Carlo

Comme le montre la figure 30, le modèle inférentiel est combiné à la méthode de simulation Monte Carlo pour l'estimation de l'incertitude et la procédure informatique associée est implémentée [7-10].

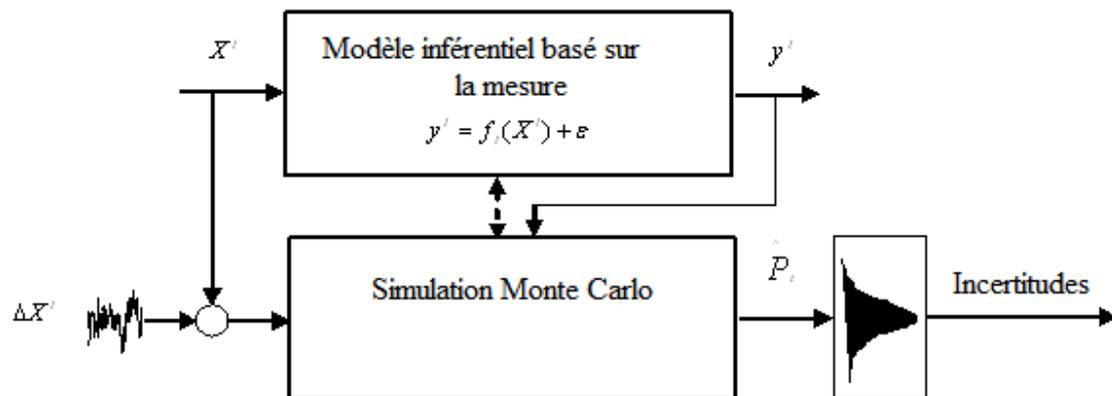


Figure 30: Principe de la modélisation utilisant le modèle inférentiel et la simulation de Monte Carlo

La méthode d'évaluation donnée par la figure 30 est implémentée comme suit:

Étape 1: Acquisition d'un nouvel ensemble d'entrées / sorties (X', y_i) différent de celui utilisé dans l'étape d'apprentissage

Pour $i = 1$ à N ,

a): Perturbation de l'entrée en ajoutant une valeur aléatoire $[\Delta X^t]_i$ à chaque itération (i), l'entrée devient, $[X^t \pm \Delta X^t]_i$

b): calculer la sortie du modèle \hat{y}_t en utilisant le modèle de réseau neuronal

c): calculer l'erreur de modélisation, $\varepsilon^t = y_t - \hat{y}_t$ (7)

d): Affecter $\varepsilon^t \rightarrow E_i^t$ à chaque itération (i),

Fin

Étape 2: Évaluation statistique de la matrice aléatoire E_i^t : analyse de la distribution aléatoire P_i ,

Étape 3: Estimation des incertitudes globales de P_i , c'est-à-dire utiliser l'écart type,

Étape 4: Fin.

IV.1.2. Identification du modèle de réseau neuronal

Le processus avancé et le contrôle et la surveillance de la qualité nécessitent des modèles précis. Le développement de modèles analytiques à partir des connaissances physiques et chimiques est pertinent, en particulier pour les systèmes complexes avec des changements de phase, peut-être trop coûteux ou même techniquement impossible. Pour de tels modèles, basés principalement sur la production de données, les données opérationnelles devraient être capitalisées. De nombreux systèmes et processus sont caractérisés par un comportement dynamique non linéaire nécessitant des modèles non linéaires.

En effet, les réseaux neuronaux ont démontrés leurs pouvoir d'approximer les non linéarités continues et ont été appliqués dans la modélisation de processus non linéaires et complexes dont la complexité est due au grand nombre de poids du réseau. Dans la pratique, de nombreux processus non linéaires sont approchés par des modèles réduits et éventuellement linéaires et qui sont clairement liés aux caractéristiques de processus sous-jacentes. Le principe d'identification du modèle utilisant NN est donné par la figure 31. Une structure de modèle est choisie, les variables d'entrée et de sortie sont définies, le résidu ou l'erreur de modélisation est calculé et utilisé comme outil pour adapter les paramètres du modèle w_{ij}^t au moyen de

la procédure informatique qui comprend généralement une forme récursive, plus de détails à ce sujet La méthode peut être trouvés dans différents documents [11-12].

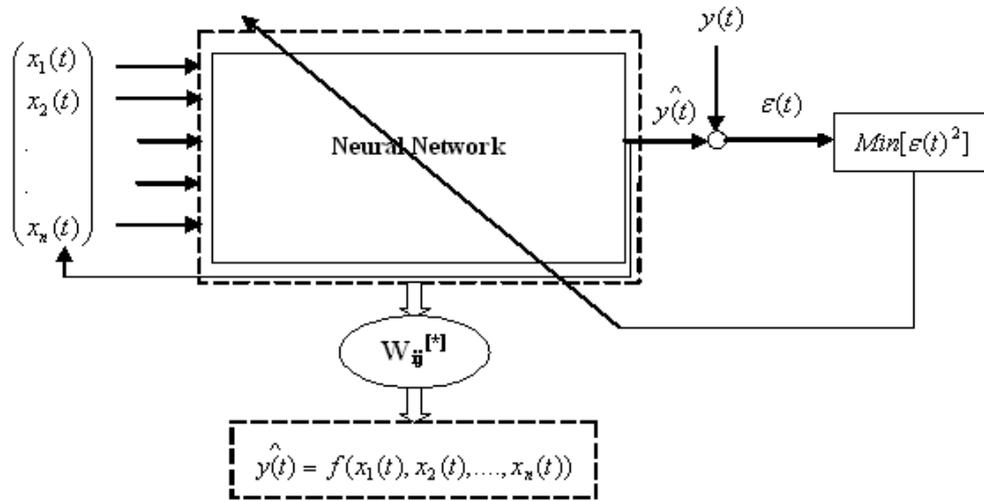


Figure 31: Principe de l'identification du modèle de rupture en utilisant NN

La sortie du modèle est définie par l'équation (8).

$$y_t = f(x, w_{ij}^t) \quad (8)$$

f Est une structure modèle, x est l'entrée du modèle et w_{ij}^t sont les poids NN. Ils sont estimés par l'algorithme correspondant qui minimise l'erreur de modélisation comme le montre la Figure 31. La forme récursive est donnée par l'équation (9).

$$w_{ij}^t = w_{ij}^{t-1} + \alpha \frac{\partial f}{\partial w_{ij}} \varepsilon(t) \quad (9)$$

Avec α une constante ($0 < \alpha < 1$).

De nombreux travaux publiés ont été développés dans le domaine de la modélisation et de l'identification à l'aide de réseaux neuronaux [13-14], la procédure informatique est décrite par les étapes suivantes:

Étape 1: initialiser les poids du réseau $w_{ij}^0 = [-0.5 \text{ à } +0.5]$

Étape 2: Acquisition d'entrées / sorties (x^t, y_t)

Étape 3: calculer la sortie du modèle \hat{y}_t

Étape 4: calculer l'erreur de modélisation $\varepsilon(t) = y_t - \hat{y}_t$

a) Si, $\varepsilon(t) \approx 0$; $w_{ij}^t = w_{ij}^{t-1} \rightarrow$ Arrêter: $w_{ij}^t = w_{ij}^{[*]}$

b) Sinon, ajustez les poids NN à l'aide de l'équation d'algorithme récursif (9).

Étape 5: Passez à l'étape 2

IV.2. Application

Nous considérons dans cette section une application basée sur la modélisation du processus de mélange (Figure 32), une prédiction des propriétés du mélange formée principalement par deux composants: la calamine et le pigment. Cette prédiction est faite sur la base de données expérimentale et de modèles, plus de détails seront présentés dans les sections suivantes.

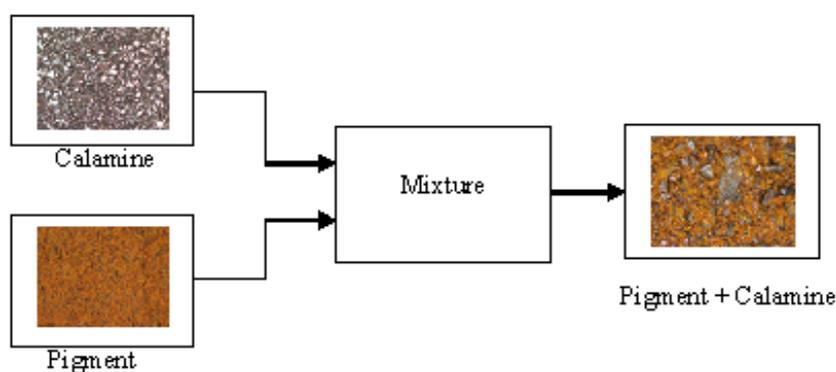


Figure 32 : Schéma du principe de mélange

IV.2.1. Analyse des données entrée-sortie

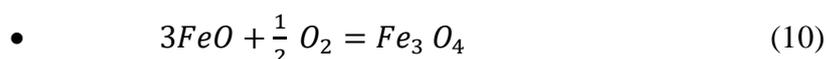
IV.2.1.1. Entrée 1: Calamine

L'oxyde de calamine est un sous-produit sidérurgique, le pigment est un minéral naturel. Le tableau 5 donne la composition chimique des éléments d'entrée (oxyde de calamine et pigment) réalisée par fluorescence des rayons X.

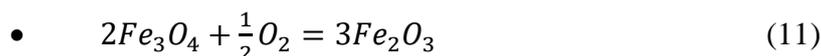
Tableau 5: Composition chimique des éléments d'entrée.

Materiaux	Fe ^T	FeO	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	ZnO
Pigment	53,18	1,07	0,76	4,23	0,36	2,13	0,64	1,63	0,75
Calamine	73,83	56,9	0,42	0,14	0,37	--	--	--	--

L'analyse thermique et de masse de l'oxyde de calamine donnée par la figure 32 montre une augmentation de masse de 3.602% entre 400 et 1000 ° C, cette augmentation de masse est attribuée à la réaction d'oxydation des oxydes de fer, une nouvelle phase s'est formée selon les équations de réactions (10 et 11):



Entre 850 ° C et 1150 ° C, le système reste stable par la réaction,



Cette oxydation s'accompagne d'un dégagement de chaleur (réaction exothermique) de l'ordre de 1,128 W/g, comme le montre la figure 33.

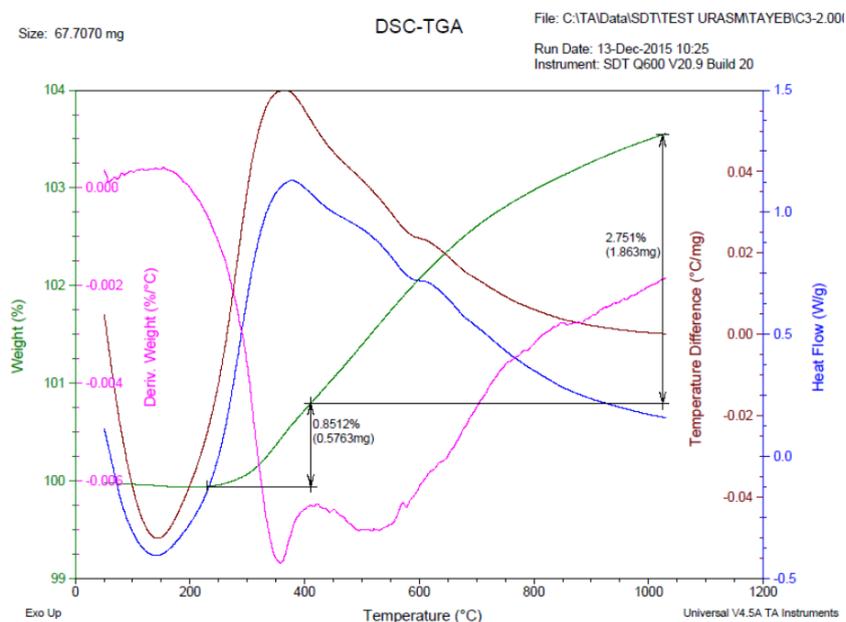


Figure 33: Analyse thermique simultanée (ATG, DSC) de la calamine

IV.2.1.2. Entrée 2: Pigments

Le pigment est une forme naturelle de minéraux composé principalement d'oxyde de fer et de gangue; son analyse thermique est donnée par la figure 34. Cette analyse montre une perte de masse qui est attribuée à l'évaporation de l'eau d'hydroxydes de fer correspondant à la dissociation de la Goethite FeO(OH). Cette diminution de masse est d'environ 11,05%; elle se déroule entre les températures de 289°C et 349°C. Comme indiqué sur la figure 34, cette dissolution s'accompagne d'une absorption de chaleur (réaction endothermique) égale à 1,926 W / g. En outre, il apparaît un premier petit pic endothermique correspondant à un besoin de chaleur pour évaporer l'humidité du pigment à une température inférieure à 200 ° C.

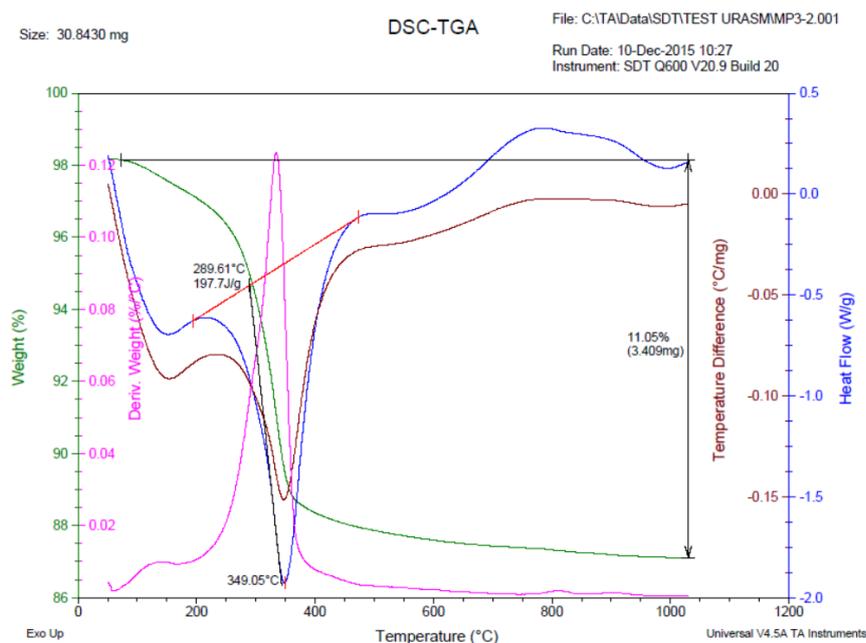


Figure 34: Analyse thermique simultanée du Pigment de fer.

La figure 35 montre l'analyse thermique simultanée, c'est-à-dire une enthalpie plus une perte de masse pour un mélange formé par le pigment et la calamine.

En effet, le mélange composé de 85% de pigment et de 15% de calamine a subi une perte de masse moins importante que celle observée avec le pigment pur dans le même intervalle de température (9.51%). De même que la quantité globale d'énergie dépensée (1,84 w/g). Cette évidence est respectée par la quantité de calamine ajoutée, qui fait diminuer le taux de goethite dans le mélange, donc une quantité d'eau en moins, d'où réside une perte de masse moins importante du mélange. L'énergie dépensée pour cette proportion de goethite est compensée par la chaleur produite pendant l'oxydation de la wustite (FeO).

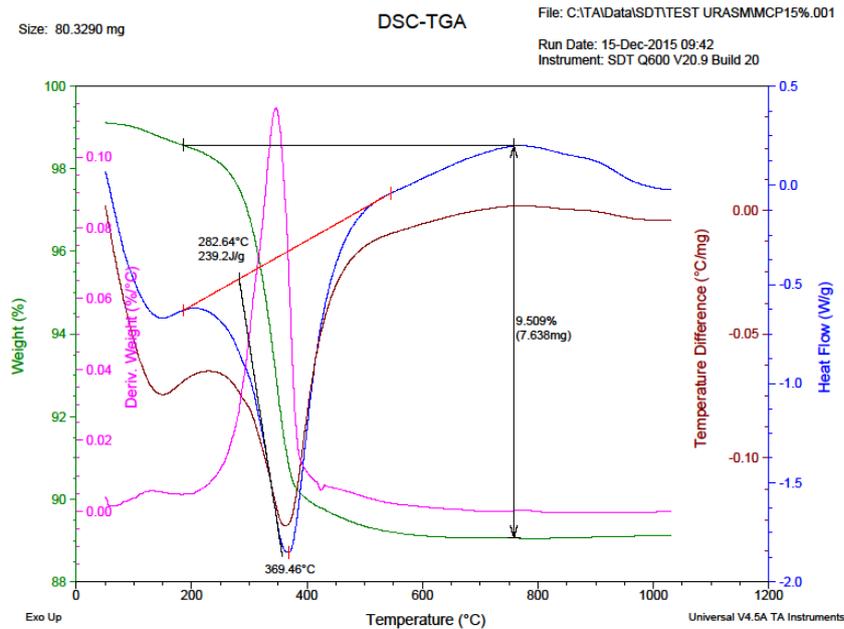


Figure 35: Analyse thermique simultanée avec une proportion de 15% de calamine dans le mélange

IV.2.2. Modélisation des mélanges

Dans cette partie du travail, nous considérons un modèle inférentiel pour prédire les propriétés de perte de chaleur et de masse du mélange minéral. Les propriétés prédites sont étudiées en utilisant des données de mesure et d'analyse issues du travail réel et des techniques d'identification du modèle. Comme le montre la figure 36, un schéma de modélisation global basé sur la prédiction inférentielle est généralement donné par l'analyse de corrélation entre différents paramètres, c'est-à-dire la proportion de mélange, la masse et le besoin thermique de chaque entrée. Selon la complexité du système, une structure modèle est définie dans cette partie; Il est considéré comme le seul comportement statique: le modèle statique définit l'état stationnaire.

Naturellement, le modèle doit être validé; La précision dépend des incertitudes des variables d'entrée utilisées par le modèle. C'est clair; Que le modèle est plus précis avec la mesure précise et la modélisation avancée, à savoir une non linéarité élevée, un couplage et un état instable, l'incertitude globale est décisive et elle est composée de l'incertitude de la mesure et de la modélisation.

La structure du modèle est donnée par le schéma suivant:

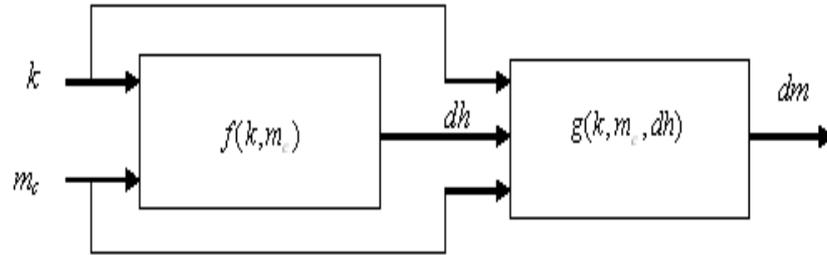


Figure 36: Modèle de structure du mélange

Le modèle de prédiction globale est composé de deux sous-modèles : le premier donne une prédiction du comportement thermique, c'est-à-dire l'enthalpie et le second est une prédiction de perte de masse basée sur l'enthalpie prédite.

IV.2.2.1. Modèle Enthalpie

Dans cette section, le modèle d'enthalpie est obtenu en utilisant la structure du modèle donnée par la figure 36 et les données expérimentales données par le tableau 5, le modèle est identifié par le modèle NN et les variables d'entrée sont définies par l'équation (12).

$$X^t = \begin{pmatrix} k \\ m_c \end{pmatrix} \quad (12)$$

Et la variable de sortie est définie par l'équation (13).

$$y^t = dh \quad (13)$$

$$\text{Avec } k = \frac{m_c}{m_c + m_p} \quad (14)$$

Où:

k : est l'indice de mélange défini par l'équation (14).

m_c : est la masse d'oxyde de calamine,

dh : l'enthalpie,

m_p : est la masse du pigment.

Comme présenté ci-dessus, le modèle inférentiel peut être écrit selon l'équation (15).

$$y_t = f(X^t) + \varepsilon^t \quad (15)$$

y_t , X^t et ε^t sont respectivement la sortie sélectionnée, l'entrée et l'erreur du modèle, à chaque point mesuré t , l'ajustement de la courbe est obtenu en utilisant un modèle linéaire et un modèle NN comme le montrent les figures 35a et 35b. Ces figures présentent la relation entre Les valeurs mesurées et calculées utilisant les équations du

modèle ci-dessus, les incertitudes basées sur les erreurs sont également présentées.

L'incertitude est définie par l'écart-type (Std) selon les équations (16 et 17)

• Approche conventionnelle : $u = \sqrt{Std(X^t)^2}$ (16)

• Approche type NN: $u = \sqrt{Std(X^t)^2 + \varepsilon^2}$ (17)

Sur la base des données de mesure données dans le tableau 6, la procédure informatique est validée et les résultats sont donnés par les figures suivantes.

Tableau 6: Les données des mesures

Point de mesure	k	$dh(w/g)$	$dm(mg)$	$m_p(mg)$	$m_c(mg)$
$i=1$	0	-11,05	-1,924	0	5
$i=2$	0,05	-10,17	-1,71	0,25	4,75
$i=3$	0,1	-10,31	-1,92	0,5	4,5
$i=4$	0,15	-9,51	-1,848	0,75	4,25
$i=5$	0,2	-9,19	-2,016	1	4
$i=6$	0,25	-9,26	-2,053	1,25	3,75
$i=7$	0,35	-8,07	-1,419	1,75	3,25
$i=8$	1	3,6	1,13	5	0

Les Figure 37a et 37b montrent les modèles d'identification et de prédiction. Nous avons utilisé des modèles linéaires et NN, la prédiction a été couplée à la simulation séquentielle de Monte Carlo: à chaque itération (i), les entrées sont perturbées par $[X^t \pm \Delta X^t]_i$. Les erreurs associées sont données dans le tableau 6.

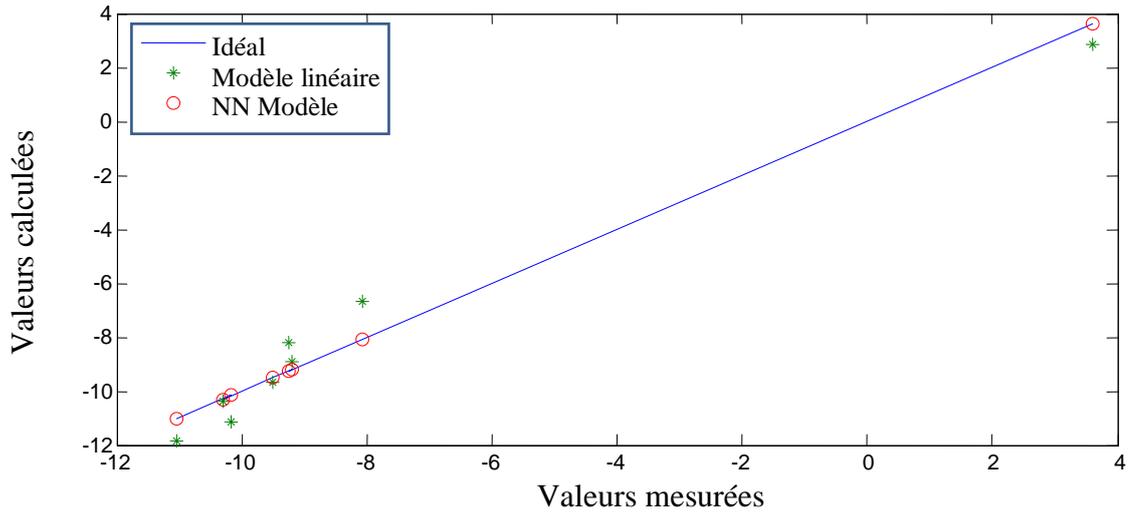


Figure 37a: Identification des modèles d'enthalpie

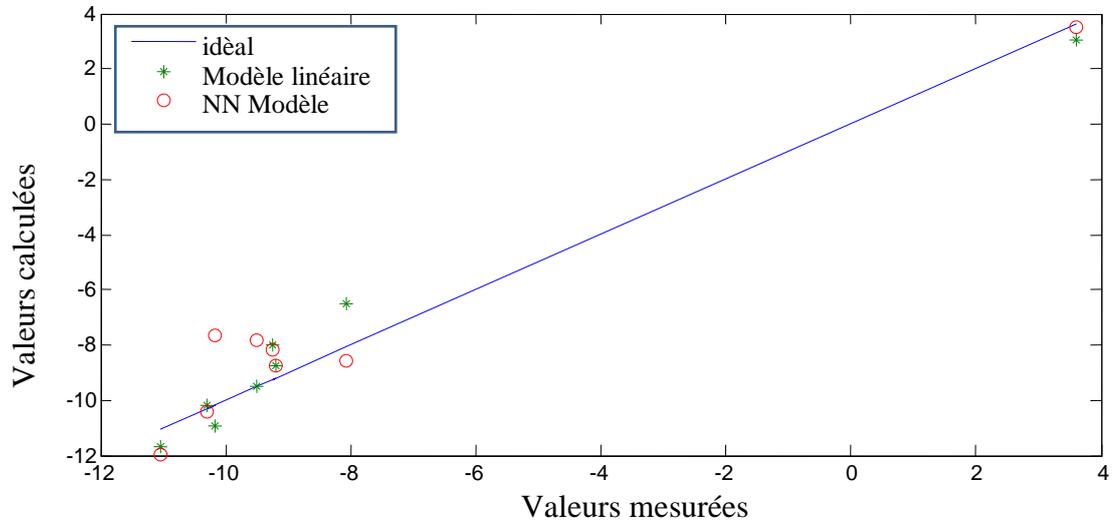


Figure 37b: Prédiction utilisant des modèles d'enthalpie

IV.2.2.2. Modèle global de perte de masse

Les variables d'entrée sont définies par l'expression (18).

$$X^t = \begin{pmatrix} k \\ dh \\ m_c \end{pmatrix} \quad (18)$$

Et la variable de sortie est définie par l'équation (19).

$$y^t = dm \quad (19)$$

Où:

dm : Variation de masse

Le modèle inférentiel entre entrées et sorties est donné par NN selon l'équation (20).

$$y_t = g(X^t) + \varepsilon^t \quad (20)$$

y_t , X^t et ε^t sont respectivement la sortie sélectionnée, l'entrée et l'erreur du modèle, à chaque point mesuré t , le raccord de courbe est obtenu à l'aide d'un modèle linéaire et d'un modèle NN tel qu'illustré dans les figures 38a et 38b. Ces figures présentent la relation entre les valeurs mesurées et calculées utilisant les équations du modèle ci-dessus, les incertitudes basées sur les erreurs sont également présentées. L'incertitude est définie par l'écart type donné par Equation (7) et Equation (8).

Approche conventionnelle: $u = \sqrt{\text{Std}(X^t)^2}$ (16)

Approche type NN: $u = \sqrt{\text{Std}(X^t)^2 + \varepsilon^2}$ (17)

La figure 38b montre les modèles perturbés utilisant la simulation séquentielle de Monte-Carlo; à chaque itération (i), les entrées sont perturbées par $[X^t \pm \Delta X^t]_i$. Les incertitudes associées sont données dans le tableau 6.

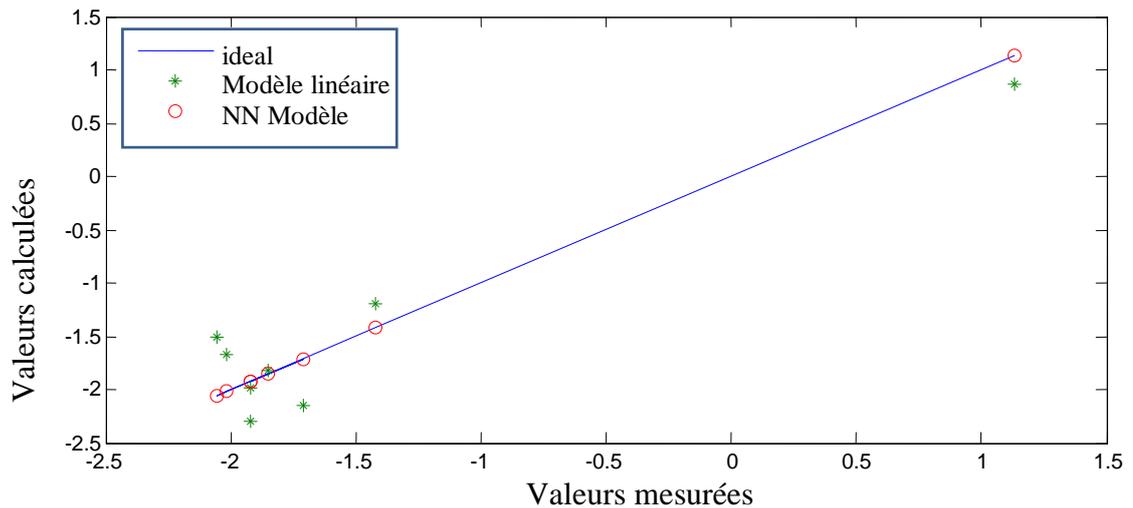


Figure 38a: Identification des modèles de perte de masse

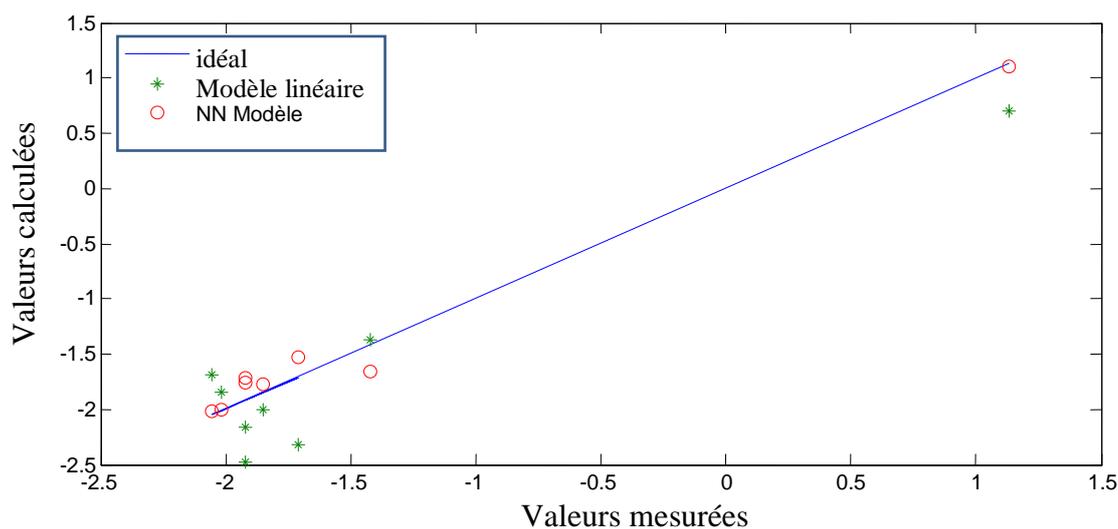


Figure 38b: Prédiction utilisant les modèles de perte de masse

IV.3. Résultats et discussion

Les courbes données aux figures (37a,37b et 38a, 38b) montrent les résultats obtenus par la modélisation et la prédiction de l'enthalpie et la perte de masse en appliquant les méthodes de modélisation (approche de régression linéaire et les modèles de réseaux de neurone). Il est important de se rappeler que la perte de masse et l'enthalpie du mélange sont prédites en fonction du taux de mélange. Pour les deux paramètres d'enthalpie et de perte de masse, le modèle de régression linéaire est moins précis que celui basé sur les réseaux de neurones (le modèle non linéaire), Ceci est dû au caractère d'apprentissage de l'algorithme appliqué.

Les incertitudes calculées données par le tableau 6, confirment la précision du modèle neuronal, l'incertitude qui lui est associée est inférieure à celle du modèle linéaire dans les deux paramètres (perte de masse et enthalpie) et prend en compte les facteurs aléatoires affectant le comportement du processus de contrôle, la variabilité est moins importante.

Tableau 7: incertitudes calculées

ITEM	Incertitude dans l'ajustement de la courbe de modélisation	Incertitude dans la prédiction en utilisant les modèles de régression hybride et MTCS
NN Modèle	$u=2.2156e-006$	$u=0.1434$
Modèle linéaire	$u=0.8649$	$u=0.3529$

Le tableau 7 ci-dessus présente des résultats sur la surveillance de la variabilité; L'approche conventionnelle utilise des statistiques descriptives sur la mesure directe: l'écart-type et la valeur moyenne sont considérés comme des indicateurs de comparaison. L'incertitude globale est réduite à l'écart type de mesure de chaque élément chimique à chaque point; Ces mesures sont réalisées dans des conditions de reproductibilité à l'aide du système EDAX - Scanning Electron Microscope. Cette approche ne tient pas compte de toutes les interactions possibles entre les éléments chimiques en un point.

L'approche développée dans ce travail prend en compte les interactions entre les éléments utilisant un modèle de régression entre les éléments chimiques dans chaque point. Idéalement, les résultats du modèle sont valides en tous points, c'est-à-dire en maintenant le principe de conservation des masses; Mais en pratique, ce concept n'est pas toujours assuré. L'incertitude globale comprend les erreurs de mesure et la reproductibilité dans les erreurs de prédiction.

L'étude comparative des incertitudes obtenues dans le tableau 6 montre que dans tous les cas, l'incertitude utilisant l'approche développée est plus importante que celle obtenue en utilisant l'approche conventionnelle. Elle tient compte des facteurs aléatoires affectant le comportement du processus de contrôle: la variabilité est plus importante.

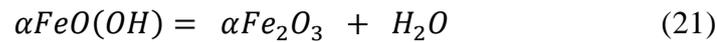
Conclusion

La prédiction et le contrôle des caractéristiques mesurées par des appareils de laboratoires sur des matériaux est très importante.

La mesure des pertes de masse et la variation de l'enthalpie des réactions de dissociation et de formation de nouvelles phases avec l'augmentation de la température en est une préoccupation majeure de ce travail.

L'effet de l'augmentation de la température sur le comportement du pigment, la calamine et leur mélange a montré successivement:

- Une perte de masse avec un besoin d'énergie lié à la dissociation de la goethite dans le pigment selon l'équation de réaction (21)



- Un gain de masse avec dégagement de chaleur lié à l'oxydation de FeO et Fe₃O₄ dans la calamine selon les équations de réactions (10 et 11).



- Une perte de masse et un besoin d'énergie diminués par rapport au pigment pur dans le mélange des deux matériaux

Le modèle de prédiction que nous venons de développer, la modélisation de la perte de masse et du comportement d'enthalpie en fonction du taux de mélange par le modèle NN et la simulation MTCS, permet de calculer ces deux paramètres à n'importe quel taux de mélange en fonction de la température. Le modèle basé sur l'approche du réseau neuronal, par sa précision élevée, nous offre une gamme réduite d'incertitudes comparativement au modèle linéaire.

Bibliographie-Chapitre IV

- [1] P.J. Haines, Principle of thermal analysis and calorimetry, Royal Soc. Chem., 2002, ISBN:0-85404-610-0.
- [2] E.S. WATSON et al., A Differential scanning calorimeter for quantitative differential thermal analysis, *Anal. Chem.* 36 (7) (1964) 1233–1238.
- [3] Ivindra Pane, Will Hansen, Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1155–1164.
- [4] H.M. Pollock, A. Hammiche, Micro-thermal analysis: techniques and applications, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) R23–R53.
- [5] Takeo Ozawa thermal analysis – review and prospect, *Thermochim. Acta* 355 (2000).
- [6] Alain F. Plante José M. Fernández J. Leifeld Application of thermal analysis techniques in soil science *Geoderma* 153 2009 1 10
- [7] Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement, JCGM 100:2008, GUM 1995 with minor corrections, first ed., September 2008.
- [8] O. Velychko, T. Gordiyenko, The use of guide to the expression of uncertainty in measurement for uncertainty, *Int. J. Greenhouse Gas Control* 3 (2009) 514–517.
- [9] Sarantis Tsiaplias, Factor estimation using MCMC-based Kalman filter methods, *Comput. Statistics Data Anal.* 53 (2008) 344–353.
- [10] Jianlin Fu, A Markov Chain Monte Carlo Method for Inverse Stochastic Modeling and Uncertainty Assessment, Doctoral Thesis, Departamento de Ingeniera Hidraulica y Medio Ambiente Universidad Politecnica de Valencia Spain, 2007.
- [11] T. Martin Hagan, Mohammad B. Menhaj, Training feedforward networks with the marquardt algorithm, *IEEE Trans. Neural Networks* 5 (1994) N6.
- [12] Bogdan M. Wilamowski, Fellow, IEEE, Hao Yu, Improved Computation for Levenberg–Marquardt Training, *IEEE Transactions on neural networks*, vol. 21, N6, June 2010.
- [13] Ahmet Teke Özgür Çelik H. Basak Yildirim The optimized artificial neural network model with Levenberg–Marquardt algorithm for global solar radiation estimation in Eastern Mediterranean Region of Turkey *J. Cleaner Prod.* 116102016112

- [14] Mikel Larrea, Eloy Irigoyen, Vicente Gómez, Adding nonlinear system dynamics to Levenberg-Marquardt algorithm for neural network control, International Conference on Artificial Neural Networks, ICANN 2010: Artificial Neural Networks – ICANN, 2010, pp. 352–357.
- [15] Muhammad Ibn Ibrahimy Md. Rezwatul Ahsan Othman Omran Khalifa Design and optimization of Levenberg-Marquardt based neural network classifier for EMG signals to identify hand motions Meas. Sci. Rev. 13 3 2013 142
- [16] HASAN MUAIDI, Levenberg-Marquardt learning neural network for part-of-speech tagging of arabic sentences, WSEAS TRANSACTIONS on COMPUTERS, E-ISSN: 2224–2872.
- [17] Umut Okkan, Application of Levenberg-Marquardt optimization algorithm based multilayer neural networks for hydrological time series modeling, Int. J. Optimization Control: Theories Appl. 1 (1) (2011) 53–63.
- [18] K.Y. Chan, T.S. Dillon, J. Singh, Neural-network-based models for short-term traffic flow forecasting using a hybrid exponential smoothing and Levenberg–Marquardt algorithm, IEEE Trans. Intelligent Trans. Syst. 13(2), 644–654.
- [19] E.O. Ezugwu, D.A. Fadare, J. Bonney, R.B. Da Silva, W.F. Sales, Modeling the correlation between cutting and process parameters in high-speed machining of Inconel 718 alloy using an artificial neural network, Int. J. Machine Tools & Manuf. 45 (2005) 1375–1385.

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

Les matières étudiées, calamine et pigment d'oxyde de fer, sont caractérisées par différentes techniques et sous diverses conditions. L'analyse chimique a servi pour déterminer leurs teneurs en fer. Les observations en microscopie électronique à balayage ont été utilisées pour contrôler leur morphologie, la forme et la finesse de leurs grains et leur compacité. L'analyse granulométrique a été utilisée pour donner une information sur la distribution volumique de la taille des grains les constituant. Nous avons également réalisé des mesures magnétiques pour tester leurs comportements dans cette propriété. L'analyse thermique simultanée a été réalisée par balayage de la température de l'ambiante à 1200°C afin de discuter les variations de masse et de chaleur pour les deux matières et leurs mélanges. La détermination des phases qui constituent la calamine et le pigment d'oxyde de fer est réalisée par diffraction de rayons X. Des mesures optiques ont été effectuées dans ce travail afin d'estimer le pouvoir absorbant, transmetteur et réfléchissant de la lumière lorsqu'ils sont exposés à des rayonnements. Cela nous aidera aussi à déterminer la teinte du pigment.

V.1. Analyse chimique

L'analyse chimique, faite par spectrométrie de fluorescence des rayons X montre que le pigment de fer est constitué principalement d'oxyde de fer avec une gangue siliceuse. Le taux total de fer présent dans la matière est $Fe^T=53,18\%$. La calamine quant à elle contient 73,83% de fer. Les résultats d'analyses chimiques réalisées par fluorescence-X sont donnés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Analyse chimique du pigment de fer et de la calamine

Matière	Fe ^T	FeO	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	ZnO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
Pig.	53.18	1.07	0.76	4.23	0.36	2.13	0.64	1.63	0.75	72.48	3.44
Cal.	73.83	56.9	0.42	0.14	0.37						

Pig. : Pigment d'oxydes de fer rouge

Cal. : Calamine

Le taux d'hématite et le taux de magnétite dans le minerai sont calculés à partir des teneurs en fer total et en fer ferreux. Le fer ferreux est le pourcentage de fer dans la wustite FeO.

Par une méthode de calcul simplifiée selon les équations 22, 23 et 24, le pigment contient 72,48 % d'hématite et 3,44 % de magnétite.

$$\text{Hématite Totale} = (\%Fe^T - \%Fe^{+2}) \times 1,43 \quad (22)$$

$$\text{Magnétite} = \%FeO \times \left(\frac{232}{72}\right) \quad (23)$$

$$\text{Hématite combinée} = \%FeO + \left(\frac{232}{72}\right) - \%FeO \quad (24)$$

$$\text{Hématite libre} = \text{Hématite totale} - \text{Hématite combinée}$$

La densité réelle mesurée par un pycnomètre Accupyc 1340 a donné les résultats suivants :

$$\rho_{\text{pigment}} = 3.0665 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{calamine}} = 5.4203 \text{ g/cm}^3$$

V.2. Broyage

Le choix des tailles des grains a des conséquences pour les modes de stabilisation des dispersions granulométriques. En effet, les particules de tailles micrométriques et submicrométriques s'attirent par des forces de Van der Waals de grande intensité et de portée comparable à leurs tailles.

De manière plus générale, les formes des particules ont un effet important sur les propriétés mécaniques de dispersions agrégées [1].

Pour ces essais, nous avons utilisé un broyeur à anneaux.

Les conditions opératoires d'échantillonnage et de broyage sont les mêmes pour les deux matières à savoir :

- Matière première broyée à moins de 160 μm
- Séchage à 100 °C
- Prise d'essais égale à 10 g \pm 0,3. Cette quantité correspond à la capacité du broyeur utilisé.
- Le temps de criblage est de 03 mn par aspiration à travers un tamis de maille égale à 32 μm .
- La dépression de l'aspiration est égale à 1500 Pascal.

Nous retenons des premiers résultats que la calamine présente un meilleur rendement de broyabilité que le pigment. Ceci est dû à la présence de silice et d'alumine dans le pigment.

La figure 40 montre une image d'aspect des deux matériaux broyés à moins de 32 μm . Nous observons le pigment à gauche et la calamine à droite.

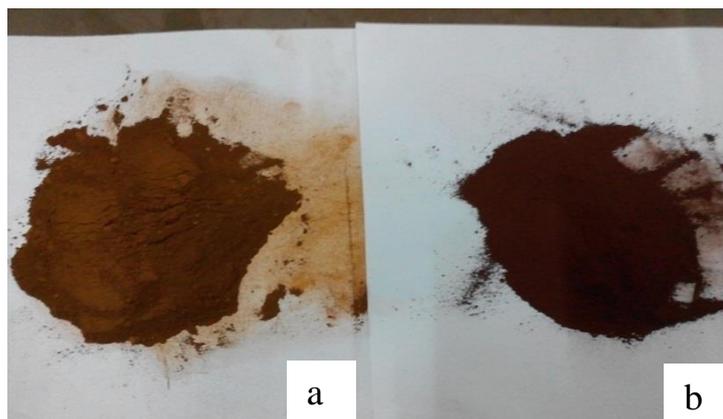


Figure 39 : Matériaux broyés à moins de 32 μm .
a- pigment, b- calamine

Broyage du pigment :

Le broyage du pigment de fer est réalisé à raison de 3, 5, 8, 12 et 15 minutes.

Les résultats sont donnés dans le tableau 8 et présentés par la figure 41.

Tableau 8 : Essais de broyage du pigment de fer avec une humidité de 1,06 %

Tps broyage	Poids initial (g)			Tamisas (%<32 μm)			Moyenne Tamisas
3 min	10.00	10.04	10.12	83.25	79.66	72.07	78.32
5 min	10.00	10.07	10.09	84.14	81.54	73.95	79.87
8 min	10.00	10.05	10.11	79.34	70.69	70.69	73.57
12 min	10.00	10.08	10.09	76.51	69.02	66.31	70.61
15 min	10.00	10.03	10.11	69.15	68.26	65.02	67.47

De ces résultats, on constate que le meilleur rendement est obtenu avec un broyage d'une durée de 5 mn à raison d'un pourcentage de 79.87% de grains de tailles inférieures à 32 μm .

Broyage de la calamine :

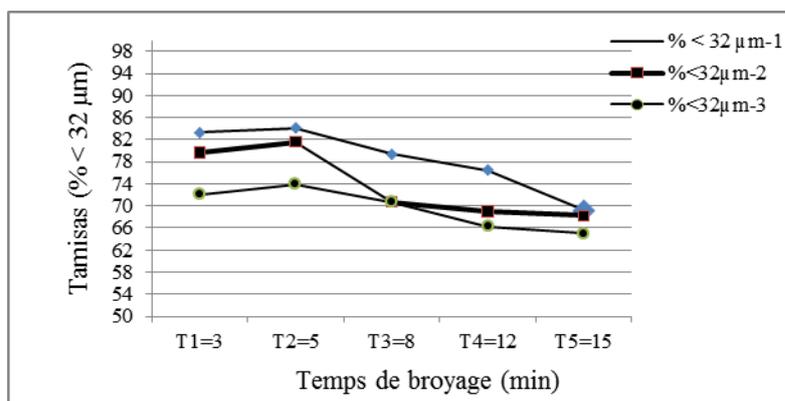
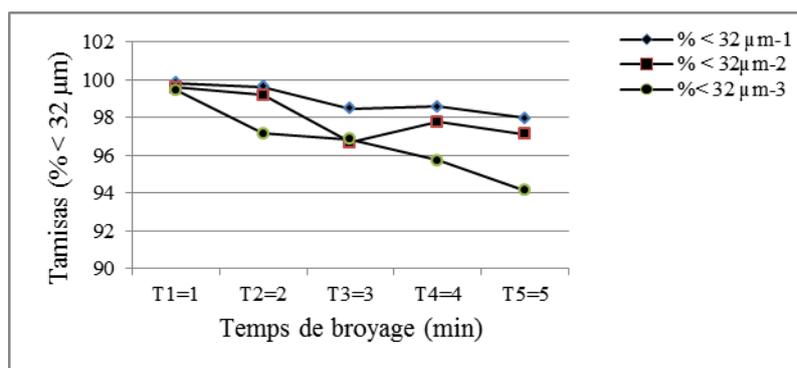
Selon les premières indications, la calamine n'est pas dure et elle est facile à broyer. En effet, la calamine est composée principalement d'oxyde de fer, comme le confirment les résultats d'analyses chimiques dans le tableau 5. Pour cette raison le broyage de la calamine LRB est réalisé à des durées plus courtes de 1, 2, 3, 4 et 5 minutes. Les résultats de broyage de la calamine sont donnés dans le tableau 9 et présentés par la figure 42.

Tableau 9 : Essais de broyage de la calamine LRB avec une humidité de 0,11 %

Tps broyage	Poids initial (g)			Tamisas (%<32 μ m)			Moyenne Tamisas
1 min	10.16	10.07	10.06	99.85	99.61	99.47	99.64
2 min	10.14	10.04	10.09	99.65	99.18	97.16	99.33
3 min	10.23	10.10	10.09	98.48	96.70	96.87	97.35
4 min	10.03	10.05	10.11	98.59	97.78	95.74	97.37
5 min	10.25	10.03	10.04	97.97	97.11	94.13	96.40

Nous constatons que l'augmentation du temps de broyage est en faveur de l'augmentation de la taille des particules inférieures à 32 μ m. Les grains deviennent plus gros. Ceci pourrait s'expliquer par les mécanismes réactionnels. Lorsqu'on dépasse le temps de broyage de 05 minutes pour le pigment et 01 minute pour la calamine, les particules fines se lient intimement, se colmatent et forment des agrégats. Ces agrégats formés sont bien visibles au MEB.

Nous en déduisons que les temps optimum pour le broyage du pigment et de la calamine sont respectivement de 5 et 01 minute.

**Figure 40** : Broyabilité du pigment de fer en fonction du temps**Figure 41** : Broyabilité de la calamine en fonction du temps

V.3. Structure morphologique

Les clichés des figures 42, 43, 44, 44 représentent des observations au microscope optique du pigment d'oxyde de fer et de calamine. Les morphologies différentes des types de matériaux reviennent aux conditions de formation des éléments les constituants.

La structure du pigment est constituée principalement d'oolithes d'oxyde de fer de tailles différentes pouvant atteindre des dimensions de 900 μm de diamètre. Les oolithes sont de petites particules rocheuses de forme elliptique ou sphérique et de structure formée de couches concentriques.

L'hématite est dominante avec quelques plages d'hydroxyde de fer (goéthite). Les oolithes sont formées d'un noyau de magnétite entouré par de l'hématite. L'ensemble se trouve dans une enveloppe de gangue siliceuse (figure. 42).

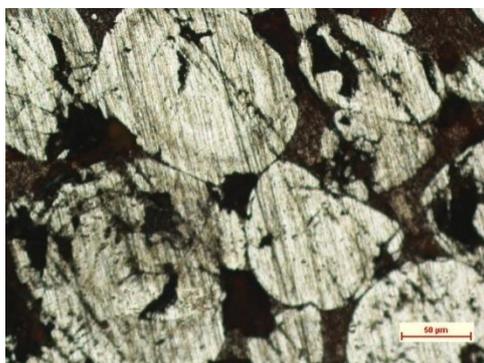


Figure 42 : Plage montrant la structure oolithique du pigment (X 50)



Figure 43 : Oolithes avec Fe_3O_4 entourés de Fe_2O_3 et de gangue siliceuse (X 50).

En ce qui concerne la calamine, elle présente une structure homogène des trois oxydes de fer. La prédominance de tel ou tel oxyde est conditionnée par le prélèvement de l'échantillon en observation (figures. 44 et 45).

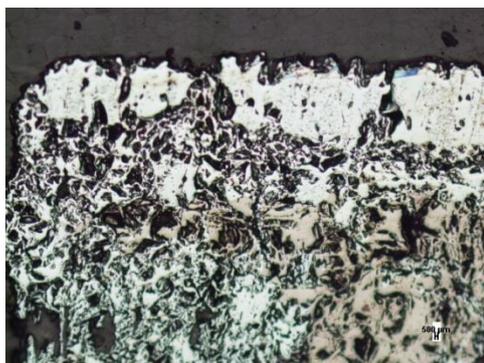


Figure 44 : Superposition des couches d'oxydes de fer (X 100)

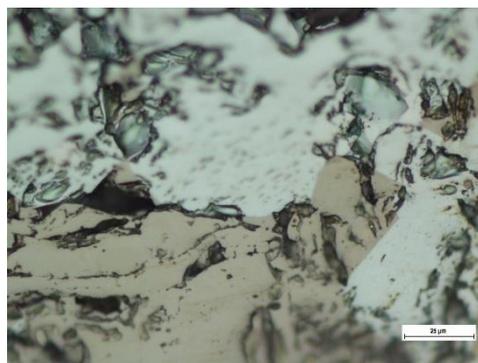


Figure 45 : Oxydes de fer [Fe_2O_3 (blanc) et Fe_3O_4] (X 500)

V.4. Taille des particules

Comme nous l'avons indiqué plus haut, la taille des particules a un effet sur les propriétés optiques, la performance finale du revêtement et les propriétés rhéologiques. La viscosité est augmentée par la présence de particules plus fines, ce qui permet de limiter la sédimentation et la floculation. Ces deux phénomènes peuvent notamment modifier l'intensité de la couleur d'une formulation de peinture d'une manière significative [2,3]. Les pigments à base d'oxydes métalliques sont généralement d'une granulométrie comprise entre 0,1 et 50 μm avec un diamètre D_{50} qui est globalement de l'ordre de 1 à 10 microns [4].

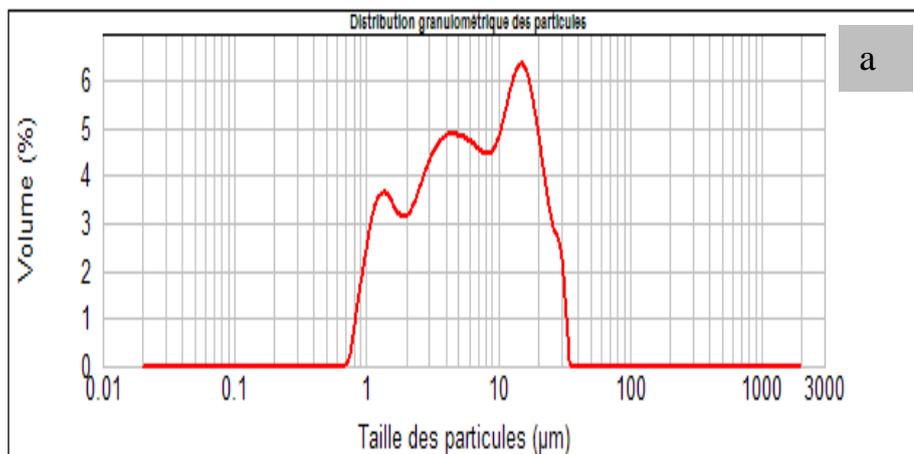
L'analyse granulométrique mesurée par un granulomètre laser-Hydro 2000MU, nous a donné une distribution volumique des particules avec une taille comprise entre 0.7 et 32 μm pour la calamine et entre 0,6 et 40 μm pour le pigment. Cette analyse est présentée par la figure 46 et est donnée par le tableau 10.

Tableau 10 : Analyse granulométrique des poudres en étude

Matières	Indice de réfraction	$D_{10} \mu\text{m}$	$D_{50} \mu\text{m}$	$D_{90} \mu\text{m}$	D_{moy}	$P \text{ (m}^2/\text{g)}$
Calamine	2.50	1.42	6.31	20.24	3.74	1.6
Pigment	2.23	1.52	7.97	26.85	4.01	1.5

Nous constatons que les diamètres moyens D_{50} sont de 6,31 μm pour la calamine et 7,97 μm pour le pigment broyés respectivement à 01 et 05 minutes. Leurs surfaces spécifiques sont de 1,6 et 1,5 m^2/g .

Concentration:	0.0030 %Vol	Moyenne en volume D[4,3]:	8.963 μm	Surface spécifique:	1.6 m^2/g
Span (10% - 90%):	2.980	Moyenne en surface D[3,2]:	3.745 μm	Uniformité:	0.943
Type de distribution:	Volume				
	d(0.1): 1.425 μm	d(0.5): 6.312 μm	d(0.9): 20.237 μm		



Concentration:	0.0036 %Vol	Moyenne en volume D[4,3]:	11.673 μm	Surface spécifique:	1.5 m^2/g
Span (10% - 90%):	3.177	Moyenne en surface D[3,2]:	4.010 μm	Uniformité:	1.04
Type de distribution:	Volume				
	d(0.1): 1.519 μm	d(0.5): 7.973 μm	d(0.9): 26.851 μm		

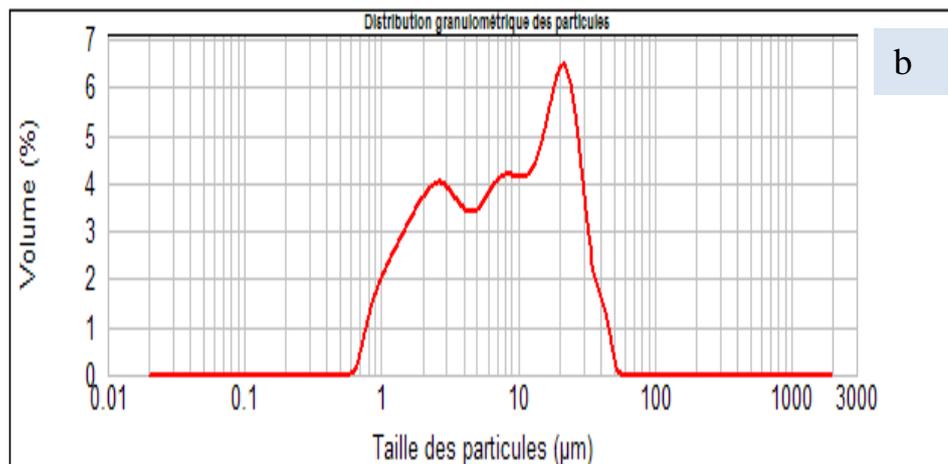


Figure 46 : Granulométrie de la calamine a- et du pigment b- données par l'Hydro 2000.MU.

V. 5. Mesures d'aimantation

Nous avons réalisé des mesures d'aimantation sur nos échantillons en fonction d'un champ magnétique appliqué, afin de tester leurs comportements magnétiques et d'y confirmer la présence de magnétite.

Les essais se sont déroulés au laboratoire de la Division de Procédés électriques et Magnétiques du centre de recherche CRTI-Cheraga-Alger. Ces essais ont été effectués à la température ambiante. Les résultats illustrés par les figures 47 et 48 montrent que la calamine a une aptitude à garder sa magnétisation contrairement au pigment qui possède une magnétisation faible. Ceci s'explique par une perméabilité très élevée de la calamine due à la présence de magnétite Fe_3O_4 . Le pigment, constitué en majorité d'oxydes de fer hématite Fe_2O_3 et de goethite FeOOH , est moins magnétique.

La coercivité du pigment de fer est nettement supérieure à celle de la calamine ce qui veut dire que le pigment est plus dur et plus coercitif.

Nous en concluons que nos deux composants sont ferromagnétiques. La calamine peut être classée dans la catégorie des ferrimagnétiques car elle a une susceptibilité magnétique (χ) plus importante du fait qu'elle contient de la magnétite (figure.47).

Le pigment de fer, composé principalement d'hématite en mélange avec la goethite, est classé dans la catégorie des antiferromagnétiques (figure 48), il n'y a pas d'aimantation rémanente qui est une caractéristique de l'hématite.

Le champ magnétique a pour unité de mesure l'Oersted (Oe). $1 \text{ A/m} = 4\pi \cdot 10^{-3} \text{ Oe}$.

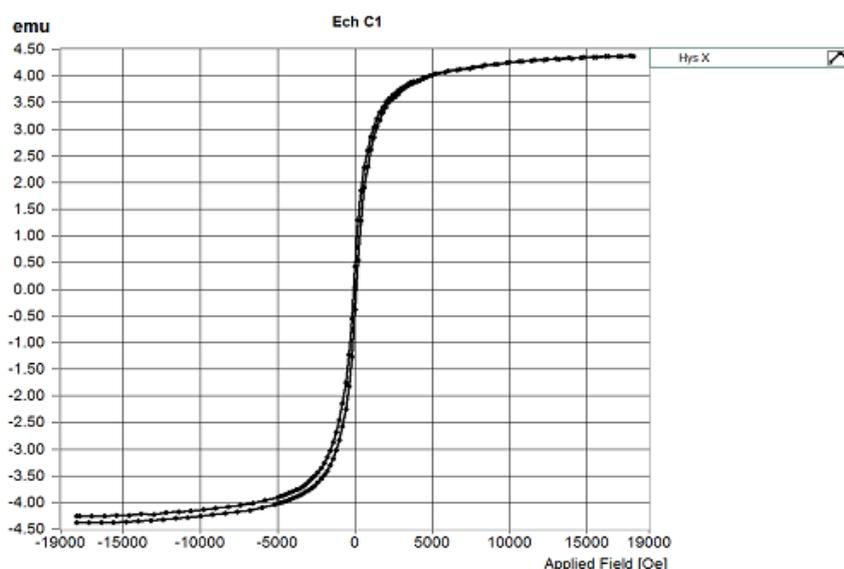


Figure 47 : Aimantation de la calamine

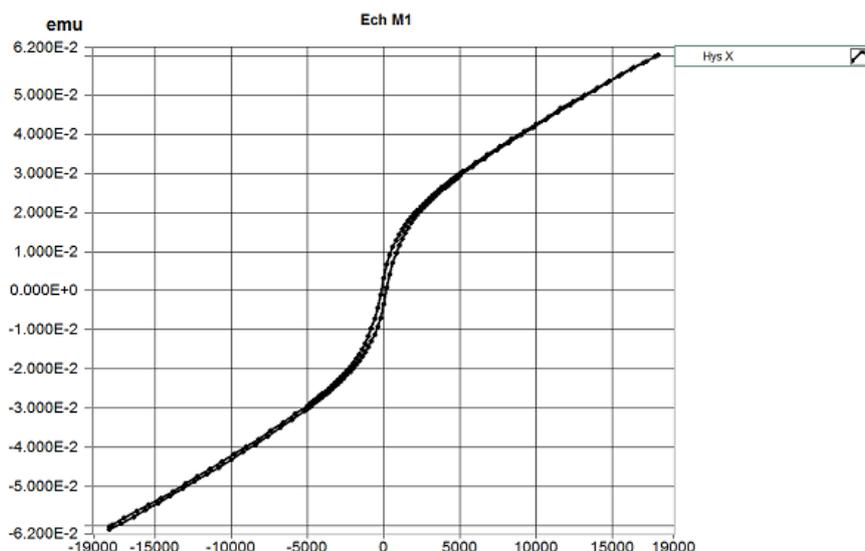


Figure 48 : Aimantation du pigment de fer

V.6. Analyse thermique

Nos deux types d'échantillons ont subi des essais d'analyse thermique simultanée afin de comprendre leurs comportements associés aux variations de masses et de chaleurs lors de l'augmentation de la température de l'ambiante à 1200°C.

Le diagramme de la figure 49 montre les courbes de mesures d'analyses différentielles des flux de chaleur DSC et thermogravimétriques ATG obtenues sur la calamine. Nous déduisons des tracés une augmentation de masse de 3,602% entre 400 et 1000°C. Cette variation de masse est attribuée à la réaction d'oxydation des oxydes de fer qui donne la formation de nouvelles phases selon la réaction (10). Entre 850°C et 1150°C, le système reste stable, selon la réaction(11).



Cette oxydation, est une réaction exothermique, qui s'accompagne de gain en masse et de dégagement de chaleur respectivement de 3.602 % et 1,128 W/g.

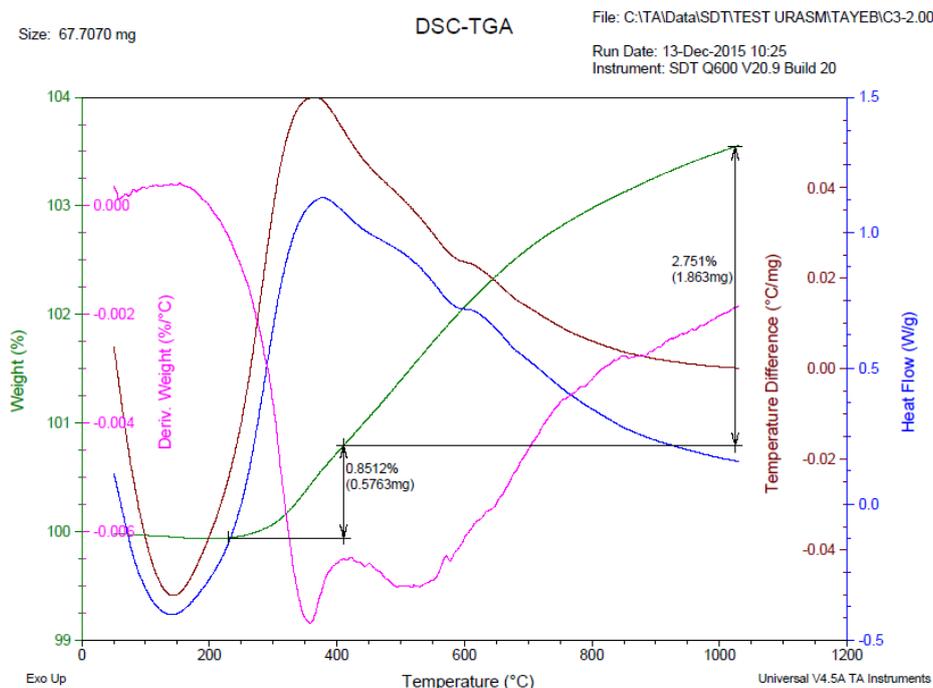


Figure 49 : Analyse thermique simultanée de la calamine

Pour le pigment de fer, cette analyse montre une perte globale de masse égale à 11,05%. Pendant le chauffage, l'eau de constitution des hydroxydes de fer s'évapore suite à la réaction endothermique de dissociation de la goethite FeOOH .

Cette diminution de masse est produite entre les températures 289°C et 349°C. Cette perte de masse est accompagnée par une absorption de chaleur égale à 1.926 W/g comme le montre la figure 50. Sur cette figure, nous remarquons qu'il y'a un premier petit pic endothermique qui correspond à une quantité de chaleur nécessaire pour faire évaporer l'humidité du pigment à une température inférieure à 200°C.

Cette transformation de phase est confirmée par C.J. Goss [5], qui montre que la transformation de la goethite αFeOOH à l'hématite $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ au cours du chauffage à des températures supérieures à 255°C est mise en évidence par une perte de poids. Le mécanisme de déshydratation implique l'élimination de H_2O . L'hématite commence à se développer seulement à partir d'une perte de poids de 3.97% quand on dispose de la goethite synthétique. La déshydratation se fait à partir de la surface vers l'intérieur des grains par la formation de pores suite au dégagement de l'eau sous forme de vapeur.

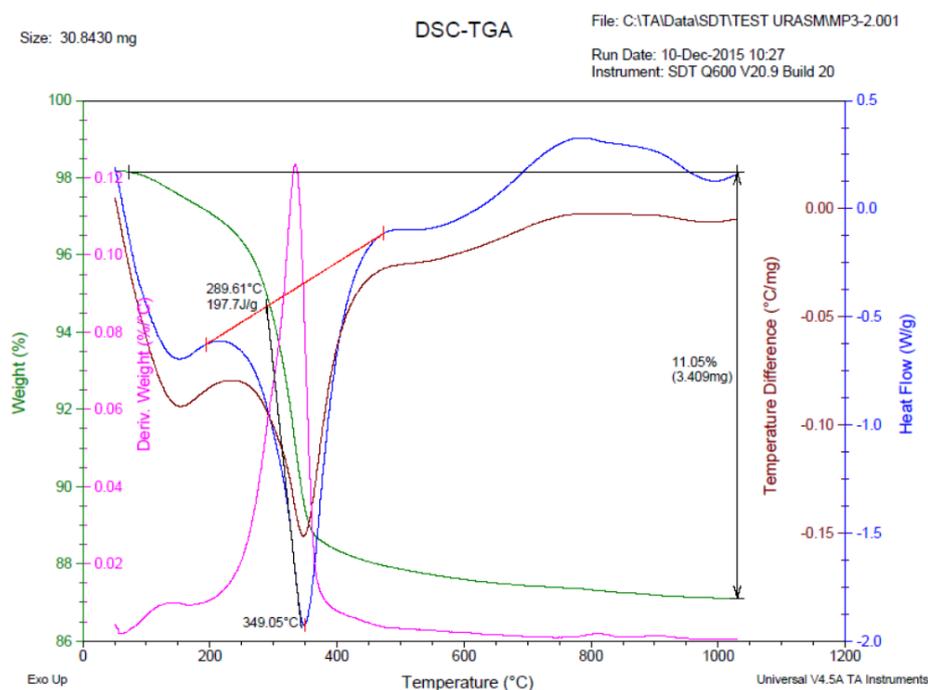


Figure 50 : Analyse thermique simultanée du pigment de fer

L'analyse thermique des mélanges synthétisés avec ajout de 5, 10, 15, 20, 25 et 35% de calamine au pigment de fer naturel a montré une diminution de la perte de masse (figure. 51). Ceci peut être expliqué par la diminution de la quantité de pigment en faveur de celle de la calamine. Cette diminution de masse suit une tendance linéaire selon l'équation (25) avec un coefficient de corrélation égal à 0.99.

$$y = -7.2464 x + 10.797 \quad r = 0,99 \quad (25)$$

La perte de masse est proportionnelle au taux d'addition de la calamine, quand le taux d'injection de calamine augmente, la perte de poids diminue.

Le flux de chaleur quant à lui prend une allure polynomiale croissante. La figure 52 montre la variation du flux de chaleur au cours de l'analyse thermique différentielle des mélanges en fonction du taux d'addition de la calamine. Nous constatons que l'énergie dépensée pour la dissociation de la goethite dans le pigment de fer est compensée par l'énergie dégagée par la calamine suite aux réactions d'oxydation. Cette allure suit une tendance polynomiale du second degré selon l'équation (26) avec un coefficient de corrélation égal à 0.97.

$$y = 3.7395 x^2 - 0.7323 x - 1.8668 \quad r = 0,97 \quad (26)$$

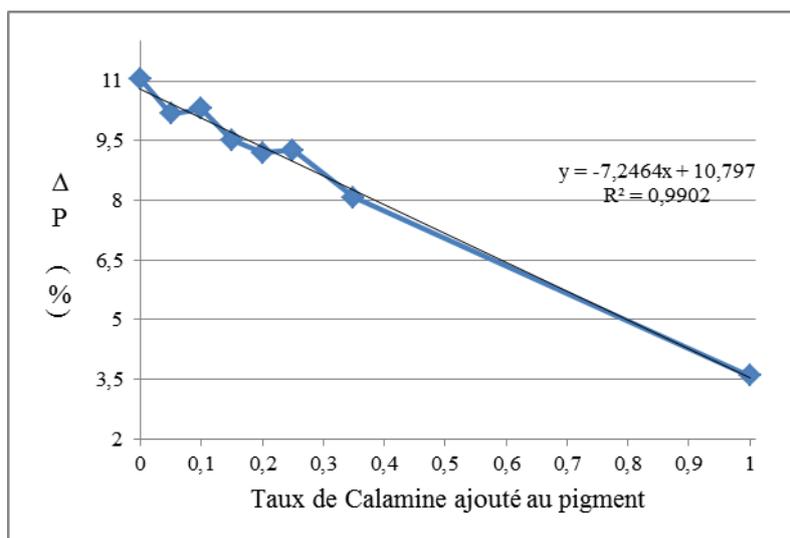


Figure 51 : Perte de masse au cours de l'analyse thermogravimétrique des mélanges en fonction du taux d'addition de la calamine

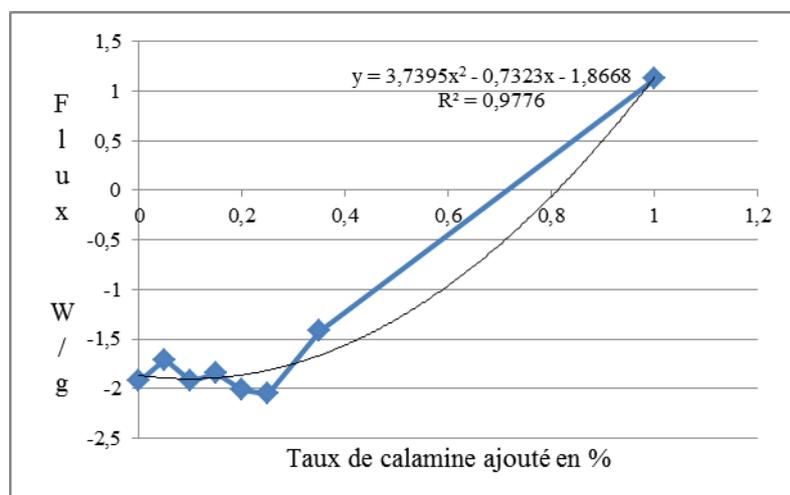


Figure 52 : Variation du flux de chaleur au cours de l'analyse thermique différentielle des mélanges en fonction du taux d'addition de la calamine

V.7. Observation au MEB

La connaissance minéralogique est la caractéristique fondamentale d'un matériau minéral solide. Elle s'applique dans de nombreux cas pour l'étude des différents minerais ou des rejets miniers [3,6]. Dans notre cas, il s'agit du minerai de fer.

Les échantillons de calamine ont été soumis à des observations au MEB. La figure 53 montre que sa structure est homogène et composée de grains d'oxydes de fer de tailles différentes allant de 1 μm à 10 μm et des agrégats de petites particules.

La figure 54 montre une image du pigment d'oxyde de fer. Il est composé d'agrégats de grains plus au moins arrondis formés d'oxydes de fer et de gangue.

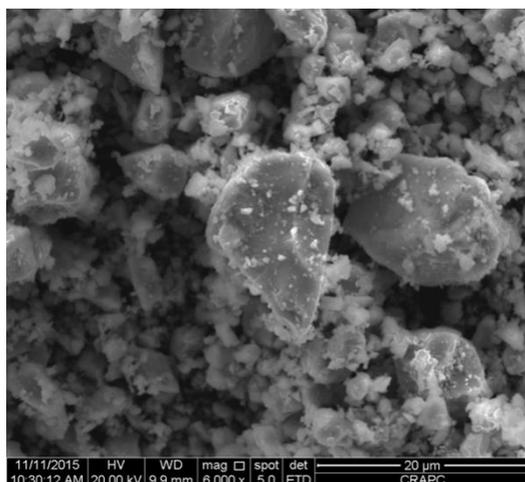


Figure 53 : Observation au MEB (6000) de la calamine

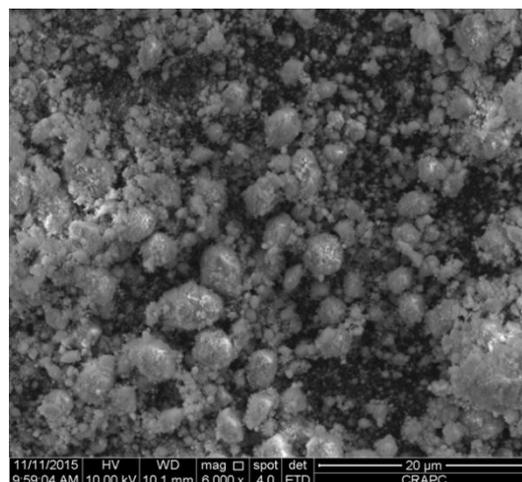


Figure 54 : Observation au MEB (6000) du pigment

L'analyse EDS des deux matériaux, la calamine et le pigment, a été réalisée par la méthode matricielle sur une surface observée. Le maillage de la cartographie, tel qu'il est illustré par les figures 55 et 56 a été arrêté arbitrairement au nombre de 16 spots. Sur toute la plage en observation, nous retrouvons les mêmes éléments avec presque les mêmes concentrations.

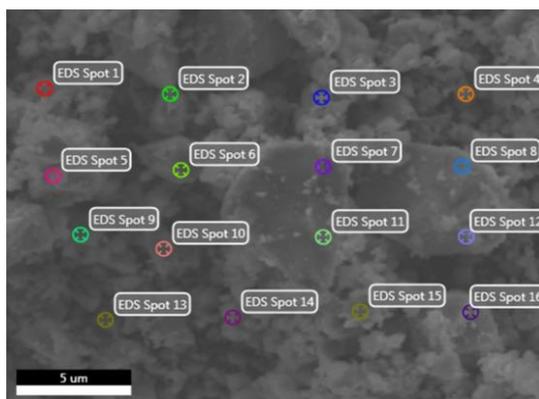


Figure 55 : Analyse matricielle par EDS de la calamine

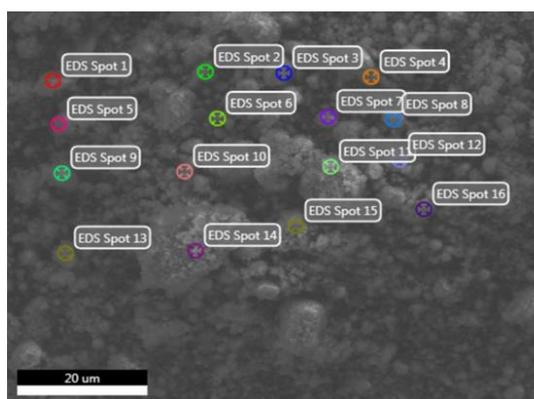


Figure 56 : Analyse matricielle par EDS du pigment

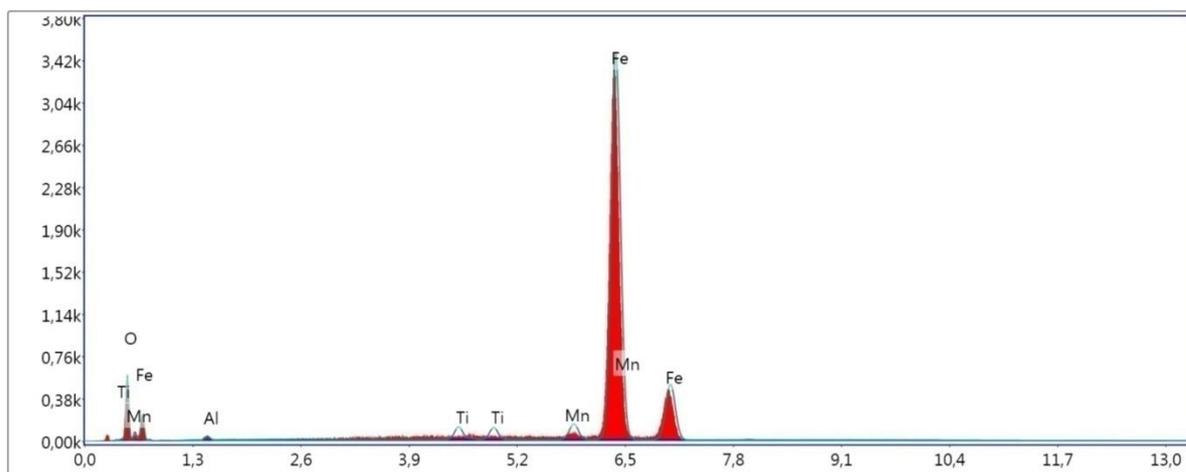
Pour la calamine, les résultats d'analyse par EDS regroupés dans le tableau 11 et illustrés par la figure 57, montrent l'existence dominante du fer avec très peu de manganèse et quelques traces de silicium et d'aluminium.

En effet, le fer est la composante principale de l'acier à partir duquel la calamine s'est formée, le manganèse et le silicium se trouvent dans la composition chimique de

l'acier. Les traces peuvent provenir soit de la composition chimique de l'alliage fer-carbone (acier) soit de la poudre de couverture de la coulée continue.

Tableau 11: Analyse de la calamine par EDS

Elément	% de masse	% atomique	Intensité totale	Error %
O	3.90	12.36	160.46	8.33
Al	0.31	0.58	15.57	20.82
Ti	1.13	1.19	85.80	5.10
Mn	2.89	2.66	123.04	5.42
Fe	91.77	83.21	3,178.62	1.71



Lsec: 30.0 0 Cnts 0.000 keV Dét: Octane Pro Dét

Figure 57 : Spectre EDS de la calamine

Concernant le pigment d'oxyde de fer, l'analyse EDS sur tous les nœuds de la matrice, montre une dominance de l'élément fer avec une gangue assez importante contenant les quatre oxydes spécifiques dans le cas des minerais de fer (CaO , SiO_2 , MgO , Al_2O_3). Les éléments chimiques formant ces quatre oxydes sont le silicium, le calcium, l'aluminium et le magnésium. Ces résultats sont donnés dans le tableau 12 et représentés par la figure 58.

Tableau 12: Analyse du pigment d'oxyde de fer par EDS

Elément	% de masse	% atomique	Intensité totale	Error %
O	31.90	60.05	2,363.38	6.34
Al	2.55	2.84	247.29	9.47
Si	2.00	2.14	252.56	8.36
P	1.23	1.19	151.27	9.31
Ca	0.73	0.55	89.25	14.22
Mn	0.75	0.41	50.22	19.27
Fe	60.85	32.82	3,343.95	1.79

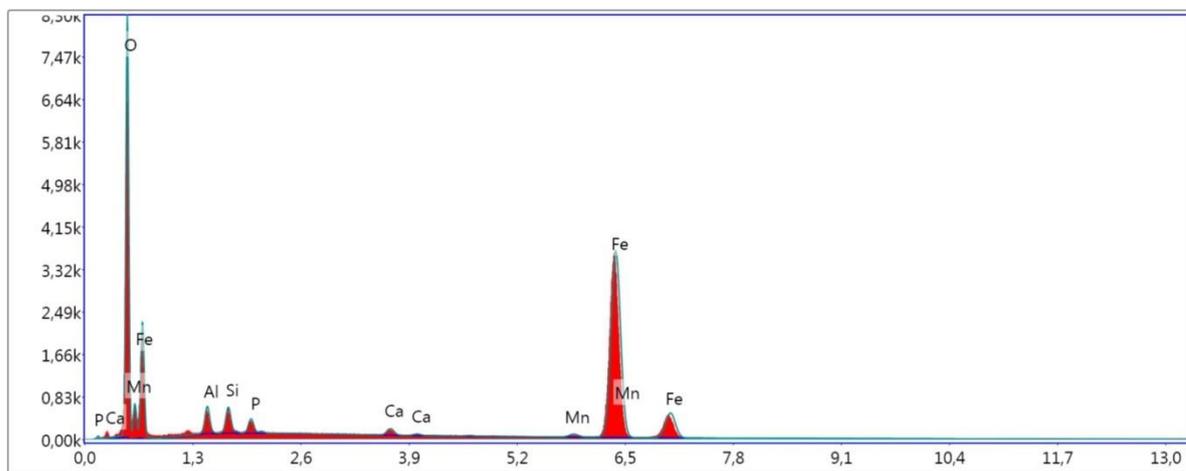


Figure 58 : Spectre EDS du pigment d'oxyde de fer

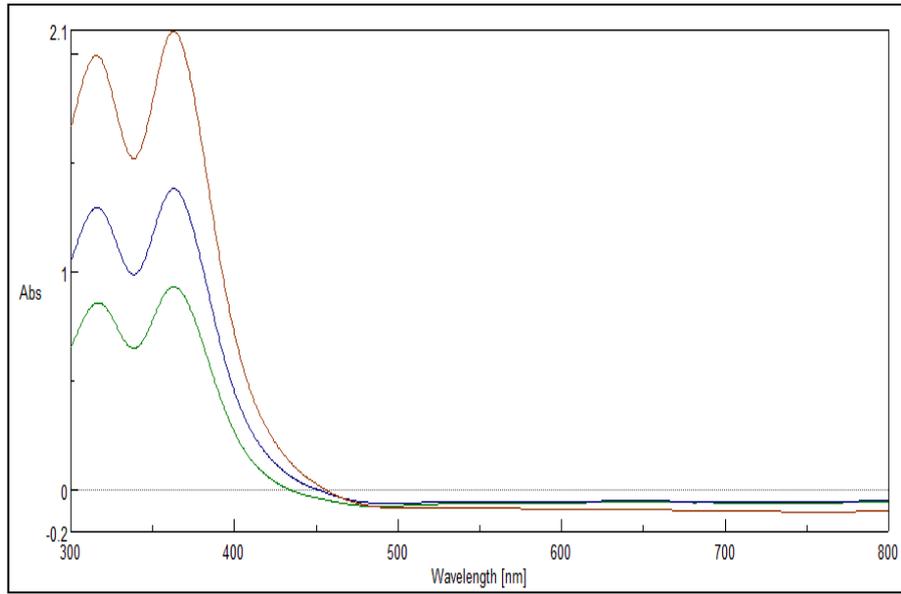
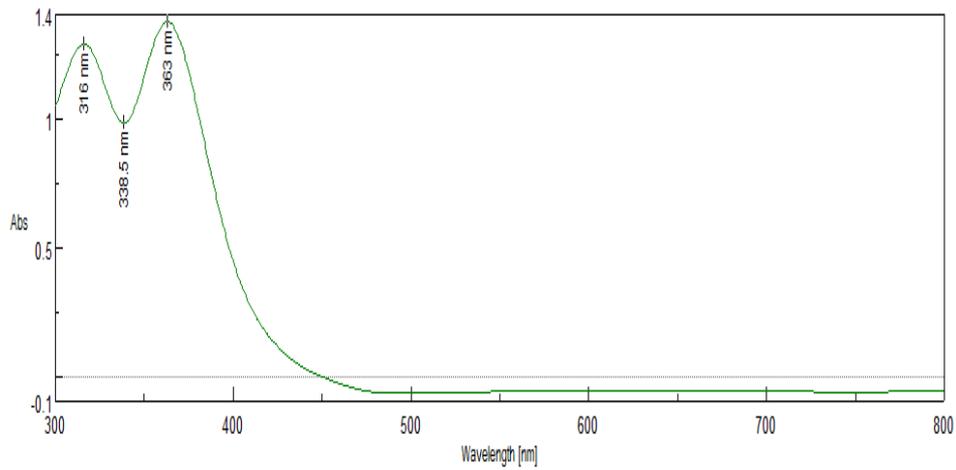
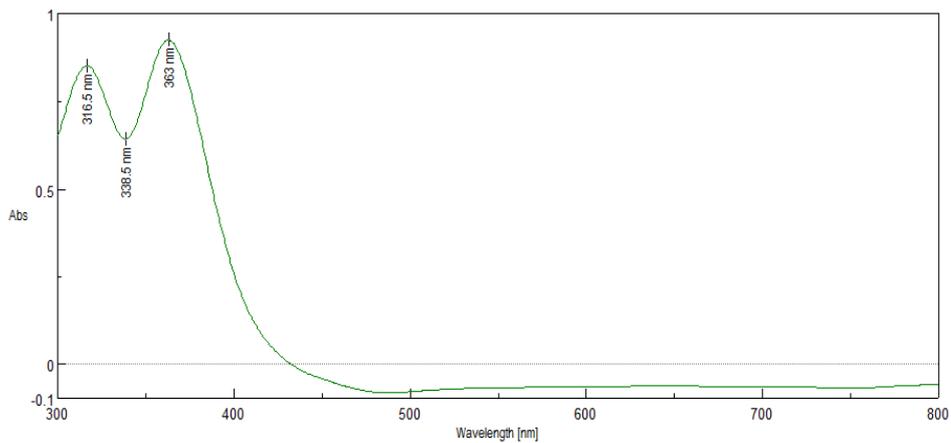
V.8. Analyse par spectrophotométrie

Les deux matériaux sont difficilement solubles. Le pigment est très peu soluble dans l'eau distillée par contre la calamine est légèrement soluble dans une solution de méthanol pure. Ceci nous a conduits à l'utilisation de l'acide chlorhydrique comme solvant pour les deux matériaux.

Les courbes des figures 59 à 62 donnent les spectres des mesures d'absorption de la lumière par la calamine, le pigment d'oxyde de fer et de leur mélange à 25% de calamine. Les enregistrements ont été réalisés dans le domaine de 300 à 800 nm.

Les spectres montrent une absorption pratiquement nulle dans le visible et considérable dans le proche UV.

On définit le plus souvent une substance colorante par sa capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible de la lumière proche des UV.

**Figure 59** : Absorbance des matériaux et leur mélange**Figure 60** : Absorbance du pigment**Figure 61** : Absorbance de calamine

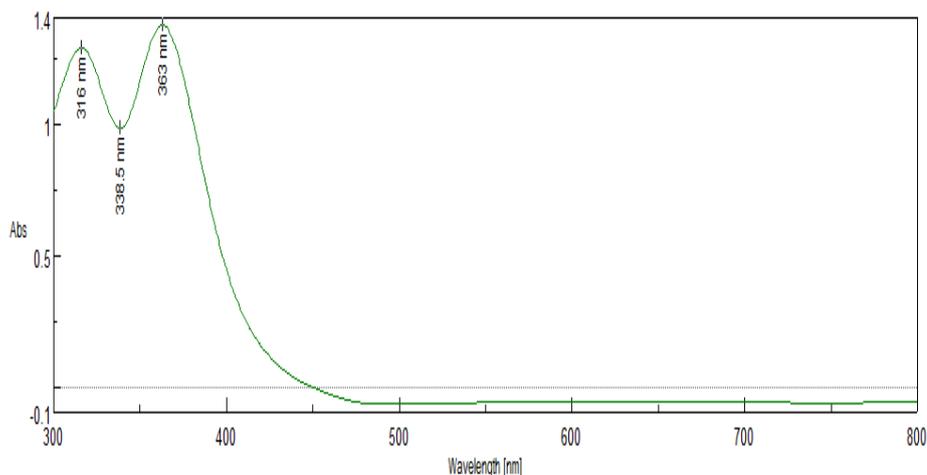


Figure 62 : Absorbance du mélange à 25% calamine

Les figures 63 à 66 représentent des spectres de mesures de la réflexion des rayonnements par des échantillons de calamine, de pigment d'oxyde de fer et de leur mélange à 25% de calamine. Les mesures sont réalisées dans le domaine des longueurs d'ondes de 300 à 800nm.

Ces mesures montrent que dans le domaine du visible, la réflectance de ces matériaux est excellente. Nous constatons que la courbe se situe en moyenne à 120%. Ce phénomène nous renseigne que les constituants de ces matériaux deviennent eux même des sources de rayonnements qui peuvent s'ajouter au rayonnement total réfléchi. Le rayonnement incident est totalement réfléchi. Ce supplément de rayonnement réfléchi provient de ce mécanisme.

Dans le domaine du proche UV jusqu'à 300 nm, nous observons une réflexion faible aussi bien pour la calamine que pour le pigment et leur mélange à 25% de calamine. Ceci nous laisse dire que les trois composés n'absorbent aucun rayonnement dans le visible et absorbent des flux importants dans le proche UV. Ils réfléchissent la totalité des rayonnements incidents dans le visible mais réfléchissent très peu les rayonnements du proche UV. Ces caractéristiques optiques sont favorables pour les applications dans le domaine tinctorial.

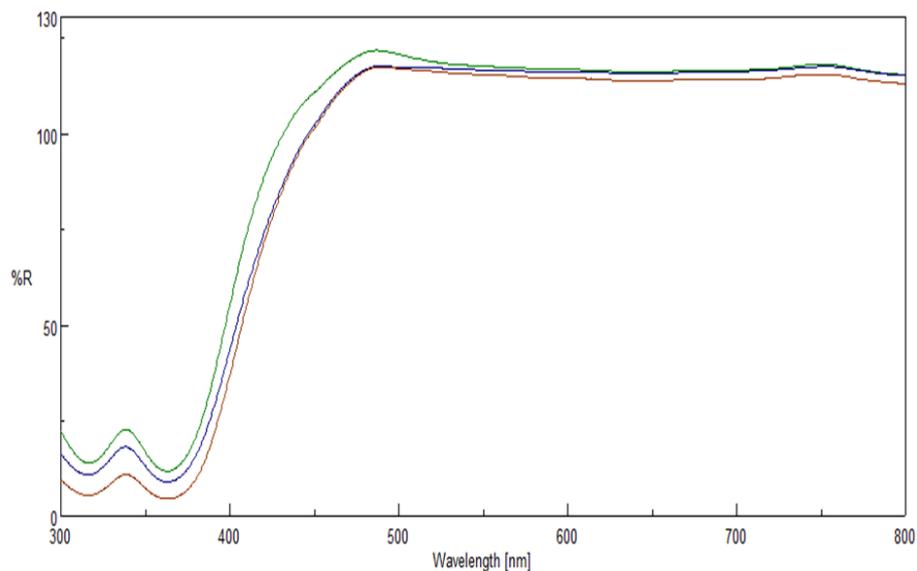


Figure 63 : Réflectance des matériaux et leur mélange à 25%

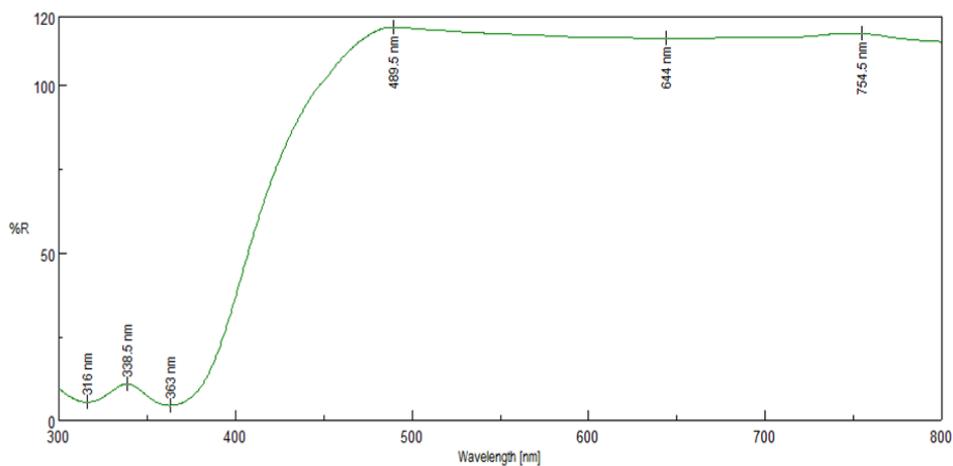


Figure 64 : Réflectance du pigment de fer

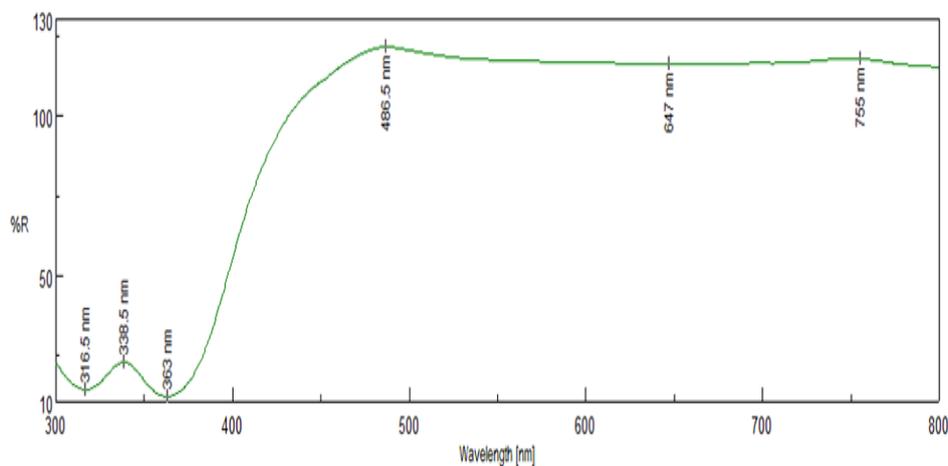


Figure 65 : Réflectance de la calamine

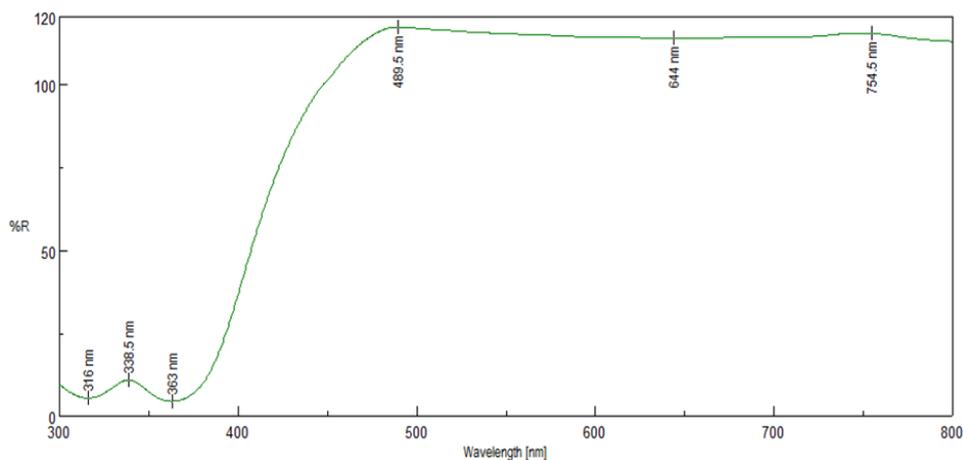


Figure 66 : Réflectance du mélange 25% calamine

Le domaine des longueurs d'onde où la réflectance est maximale est compris entre 486 et 755 nm. Ceci correspond à la gamme des couleurs du vert jusqu'au rouge en passant par le jaune et l'orange [7].

La couleur est l'un des attributs les plus remarquables des oxydes et hydroxydes de fer, que l'on appelle collectivement les oxydes de fer. Cet attribut a servi de base à de nombreuses utilisations, dont les premiers étaient des pigments dans les peintures préhistoriques. La variété des couleurs exposées par les oxydes de fer résulte de différents types de transitions électroniques.

En règle générale, les oxydes de fer colorés adsorbent fortement dans les régions spectrales ultraviolettes (UV) et bleues, mais reflètent fortement les régions rouge et infrarouge (IR) [8].

Des auteurs [9] ont réalisé des essais sur des nanoparticules d'oxydes de fer sur lesquelles a été ajouté de l'or comme enrobage. Ils ont montré que l'absorption des oxydes de fer tend vers zéro dans le domaine du visible comme le montre la figure 67. Ces résultats sont en parfaite adéquation avec les mesures optiques d'absorption et de réflexion réalisées sur nos matériaux.

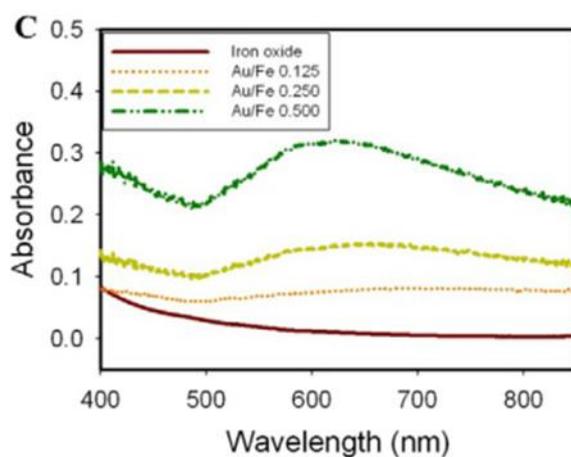


Figure 67: Spectres d'absorption des nanoparticules d'oxydes de fer enrobées par de l'or [9]

La figure 68 montre les spectres de réflexion pour divers oxydes de fer [10,11]. Les spectres, sont des courbes lisses dont l'ordonnée est la réflectance. Elle augmente à mesure que la lumière passe du bleu (~ 450 nm) au rouge (~ 650 nm) [8].

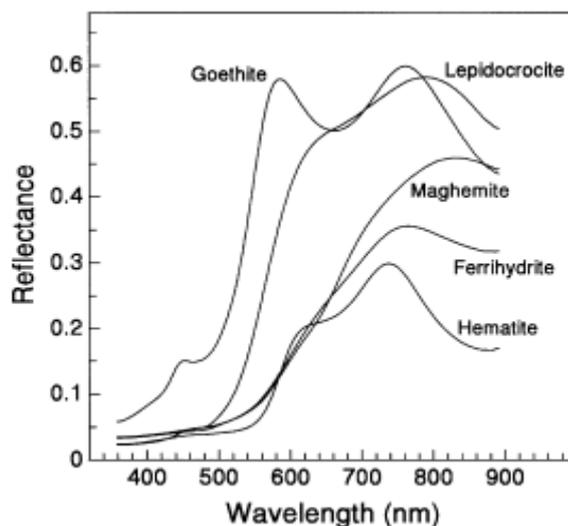


Figure 68 : Spectres de réflectance pour différents oxydes de fer synthétiques [8]

V.9. Analyse par diffraction des rayons X

Les figures 69 et 70 montrent les spectres de diffraction des rayons X effectués respectivement sur la calamine et le pigment d'oxyde de fer.

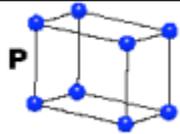
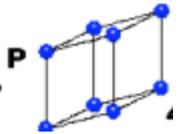
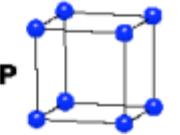
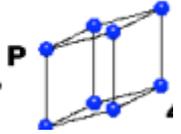
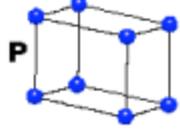
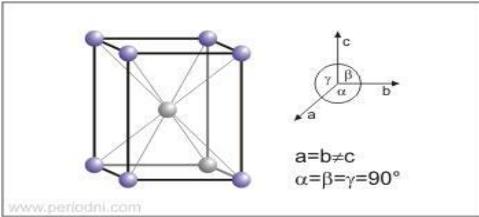
L'acquisition est effectuée à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials), faisant correspondre les distances inter réticulaires (d) aux angles (2θ) enregistrés.

La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes.

Ainsi, le diffractogramme des rayons X de la calamine donné par la figure 66 montre que les phases cristallines qui la constituent sont des mélanges de phases de wustite, de magnétite et d'hématite. La wustite $Fe_{0,94}O$ est de structure cubique, la magnétite Fe_3O_4 est de structure orthorhombique et l'hématite Fe_2O_3 est de structure trigonale.

Quant au pigment d'oxyde de fer, le diffractogramme des rayons X donné par la figure 67 montre que les phases cristallines qui le composent, sont aussi des mélanges de 06 phases. Ces phases sont la goethite, l'hématite, la fayalite, la silice, le pentoxyde de phosphore, et la hausmannite. Ces phases sont données avec leurs formes cristallines dans le tableau 13.

Tableau 13 : Phases présentes dans le pigment de fer

Goethite	FeOOH	<p>Orthorhombique</p> $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hématite	Fe ₂ O ₃	<p>Trigonal</p> $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Fayalite	Fe ₂ SiO ₄	<p>Cubique</p> $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Quartz	SiO ₂	<p>Trigonal</p> $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Oxyde de phosphore	P ₂ O ₅	<p>Orthorhombique</p> $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hausmannite	Mn ₃ O ₄	<p>Tetragonal</p>	 <p>$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>

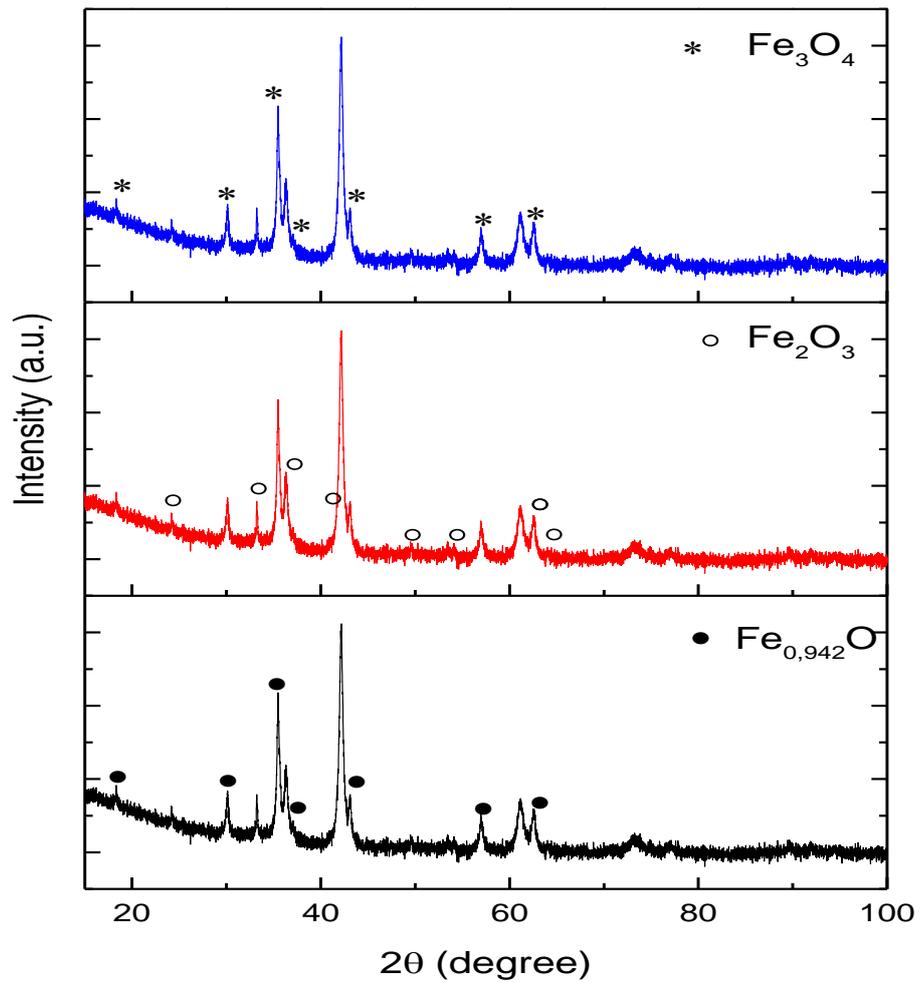
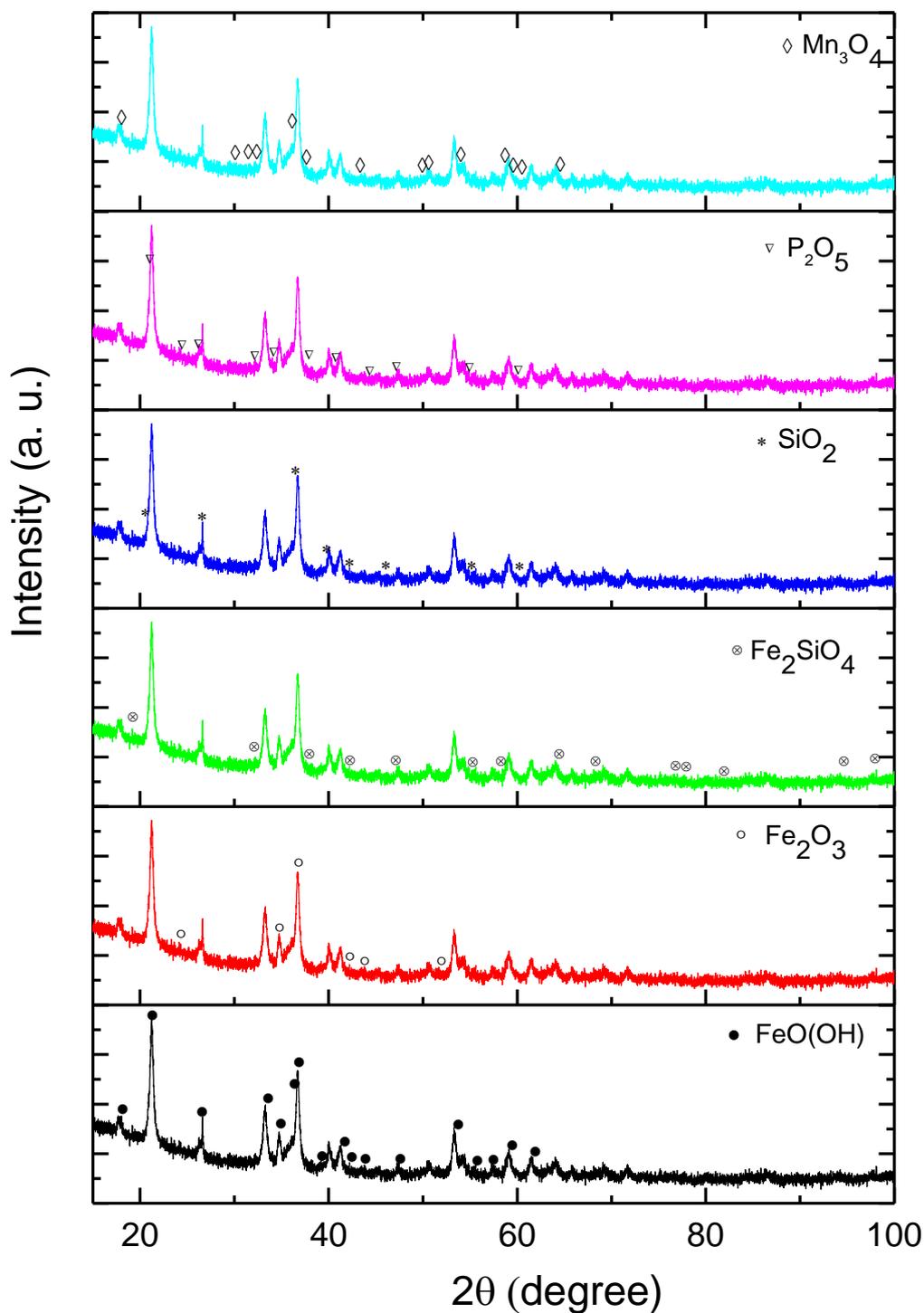


Figure 69: Diffractogramme de la calamine (FeO-cubique, Fe₂O₃-orthorhombique et Fe₃O₄-trigonal)

**Figure 70:** Diffractogramme du pigment de fer

Conclusion

Les résultats des caractérisations expérimentales menées sur nos échantillons de calamine et de pigment de fer nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

L'analyse chimique, montre que le pigment de fer est constitué principalement d'oxyde de fer avec une gangue siliceuse et renferme un taux total de fer égal à 53,21%. La calamine quant à elle contient 72,33% de fer.

La densité réelle mesurée est de $\rho=3.0665 \text{ g/cm}^3$ pour le pigment et de $\rho=5.4203 \text{ g/cm}^3$ pour la calamine. La calamine présente un meilleur rendement de broyabilité que le pigment. Les résultats issus des différents essais de broyage réalisés à différentes durées montrent que le meilleur rendement pour le pigment est obtenu pour la durée de 5 mn à raison d'un pourcentage de 79.87% de grains de tailles inférieures à $32 \mu\text{m}$ et de 1 mn pour la calamine à raison de 99,64 de grains inférieurs à $32 \mu\text{m}$.

La structure du pigment est constituée principalement d'oolithes d'oxyde de fer de tailles différentes pouvant atteindre des dimensions de $900 \mu\text{m}$ de diamètre. L'hématite est dominante avec quelques plages d'hydroxyde de fer (goethite). En ce qui concerne la calamine, elle présente une structure homogène des trois oxydes de fer.

L'analyse granulométrique mesurée, nous a donné une distribution volumique des particules avec une taille comprise entre 0.7 et $32 \mu\text{m}$ pour la calamine et entre 0,6 et $40 \mu\text{m}$ pour le pigment. Nous constatons que les diamètres moyens D_{50} sont de $6,31 \mu\text{m}$ pour la calamine et $7,97 \mu\text{m}$ pour le pigment broyés respectivement à 01 et 05 minutes. Leurs surfaces spécifiques sont de 1,6 et $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

Les essais d'aimantation effectués à la température ambiante montrent que la calamine a une aptitude à garder sa magnétisation contrairement au pigment qui possède une magnétisation faible. La perméabilité très élevée de la calamine est due à la présence de magnétite Fe_3O_4 . Le pigment, constitué en majorité d'oxydes de fer hématite Fe_2O_3 et de goethite FeOOH , est moins magnétique. La coercivité du pigment de fer est nettement supérieure à celle de la calamine ce qui veut dire que le pigment est plus dur et plus coercitif. Nos deux composants sont ferromagnétiques. La calamine est ferrimagnétique et le pigment de fer est antiferromagnétique.

L'analyse thermique simultanée réalisée à des températures croissantes de l'ambiante à 1200°C montre une augmentation de masse de 3,602% entre 400 et 1000°C pour la

calamine et un dégagement de chaleur égal à 1,128 W/g. Pour le pigment de fer, cette analyse montre une perte globale de masse égale à 11,05%. Cette diminution de masse est produite entre les températures 289°C et 349°C. Cette perte de masse est accompagnée par une absorption de chaleur égale à 1.926 W/g. L'analyse thermique des mélanges synthétisés avec ajout de 5, 10, 15, 20, 25 et 35% de calamine au pigment de fer naturel a montré une diminution de la perte de masse avec ajout de calamine. Le flux de chaleur quant à lui prend une allure polynomiale croissante.

Les observations au MEB montrent une structure homogène de la calamine composée de grains d'oxydes de fer de tailles différentes allant de 1 µm à 10 µm et des agrégats de petites particules. Quant au pigment d'oxyde de fer, il est composé d'agrégats de grains plus au moins arrondis formés d'oxydes de fer et de gangue. L'analyse EDS Pour la calamine montre l'existence dominante du fer avec très peu de manganèse et quelques traces de silicium et d'aluminium. Concernant le pigment d'oxyde de fer, elle montre une dominance de l'élément fer avec une gangue assez importante contenant les quatre oxydes spécifiques CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃ dans le cas des minerais de fer.

Les spectres de mesures optiques montrent que les trois composés n'absorbent aucun rayonnement dans le visible et absorbent des flux importants dans le proche UV. Ils réfléchissent la totalité des rayonnements incidents dans le visible mais réfléchissent très peu les rayonnements du proche UV. Ces caractéristiques optiques sont favorables pour les applications dans le domaine tinctorial. La diffraction des rayons X de la calamine montre que les phases cristallines qui la constituent sont des mélanges de phases de wustite, de magnétite et d'hématite. La wustite Fe_{0,94}O est de structure cubique, la magnétite Fe₃O₄ est de structure orthorhombique et l'hématite Fe₂O₃ est de structure trigonale.

Quant au pigment d'oxyde de fer, le diffractogramme des rayons X montre que les phases cristallines qui le composent, sont aussi des mélanges de 06 phases. Ces phases sont la goethite, l'hématite, la fayalite, la silice, le pentoxyde de phosphore, et la hausmannite.

Bibliographie-Chapitre V

- [1] John C. Husband, Janet S. Preston Len F. Gate Alisair Storer Peter Creaton, The influence of pigment particle shape on the in-plane tensile strength properties of kaolin-based coating layers, Tappi Journal, Volume 5, N° 12 (2006)
- [2] Mariane BOHIC, caractérisation de la surface de pigments traités par des polyesters acrylique, thèse de doctorat, école des mines de Paris, 2007
- [3] Raphaël MERMILLOD-BLONDIN, Minéralogie quantitative au microscope électronique à balayage et analyse d'images, IN PL/ ÉNSG/Laboratoire Environnement et Minéralurgie. Mars 2003.
- [4] M. MORVAN Fabrice, Elaboration, Caractérisation et développement de nouveaux grades de pigments aluminium, Thèse de doctorat en physico-chimie de la matière condensée, Université de Bordeaux I - France, Ecole doctorale des Sciences Chimiques, p-47, janvier 2002
- [5] C.J. Goss, The kinetics and reaction mechanism of the goethite to hematite transformation, Mineral. Mag. 51 (1987) 437-451
- [6] <http://JCfressaix.free/chezJC>.
- [7] Jose Torrent, Vidal Barron, Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides Universidad de Co'rdoba
- [8] L L Ma, et al, Growth of textured thin au coatings on iron oxide nanoparticles with near infrared absorbance; Nanotechnology 24 (2013) 025606 (14pp), Volume 24, Number 2, 18 January 2013.
- [9] Kortu'm, G. Regular and Diffuse Reflection. In Reflectance Spectroscopy; Springer-Verlag: Berlin, 1969; 5–71.
- [10] Hunter, R.S. Attributes of the Appearance of Objects. In The Measurement of Appearance; John Wiley & Sons: New York, 1975; 3–17.).

CONCLUSION GENERALE

Le fer est le matériau le plus répandu dans l'écorce terrestre après l'aluminium. La teneur en fer d'un minerai est la première caractéristique brute de richesse de ce produit. Les minerais de fer sont classés selon l'état d'oxydation du fer en hématite, magnétite et limonites. La calamine est un ensemble d'oxydes de fer. Elle se forme par oxydation à haute température des aciers au cours de leurs traitements. La ferraille constitue les déchets des métaux ferreux et les débris de pièces de fonte et d'acier.

Les propriétés des pigments sont le pouvoir couvrant, la force colorante, la finesse et forme des particules et leurs répartitions. Les pigments apportent aux peintures la couleur, l'opacité, la protection, la résistance et la microporosité.

Les propriétés optiques qui sont l'absorption, la réflexion et la transmission de la lumière, déterminent le pouvoir de coloration. La qualité de la peinture et notamment le pouvoir couvrant, l'opacité et la densité dépendent de la finesse des grains de pigments.

Les pigments trouvent leur utilisation dans divers domaines comme la teinture, l'imagerie médicale et l'alimentation.

Le modèle de prédiction que nous avons développé traite la modélisation de la perte de masse et du comportement thermique en fonction du taux de mélange par un modèle combiné de « neuronal network NN » et la simulation MTCS, nous a permis de calculer cette perte de masse et la variation d'énergie correspondante. Le modèle basé sur l'approche du réseau neuronal, par sa précision élevée, nous offre une gamme réduite d'incertitudes comparativement au modèle linéaire.

L'analyse chimique, montre que le pigment de fer est constitué principalement d'oxyde de fer avec une gangue siliceuse et renferme un taux total de fer égal à 53,21%. La calamine quant à elle contient 72,33% de fer.

La densité réelle mesurée est de $\rho=3.0665 \text{ g/cm}^3$ pour le pigment et de $\rho=5.4203 \text{ g/cm}^3$ pour la calamine. La calamine présente un meilleur rendement de broyabilité que le pigment.

La structure du pigment est constituée principalement d'oolithes d'oxyde de fer de tailles différentes pouvant atteindre des dimensions de 900 μm de diamètre.

L'hématite est dominante avec quelques plages d'hydroxyde de fer. En ce qui concerne la calamine, elle présente une structure homogène des trois oxydes de fer.

L'analyse granulométrique mesurée, nous a donné une distribution volumique des particules avec une taille comprise entre 0,7 et 32 μm pour la calamine et entre 0,6 et 40 μm pour le pigment. Nous constatons que les diamètres moyens D_{50} sont de 6,31 μm pour la calamine et 7,97 μm pour le pigment broyés respectivement à 01 et 05 minutes. Leurs surfaces spécifiques sont de 1,6 et 1,5 m^2/g .

La calamine a une aptitude à garder sa magnétisation contrairement au pigment qui possède une magnétisation faible. La perméabilité très élevée de la calamine est due à la présence de magnétite Fe_3O_4 . Le pigment est moins magnétique. Sa coercivité est nettement supérieure à celle de la calamine.

L'analyse thermique simultanée montre une augmentation de masse de 3,602% entre 400 et 1000°C pour la calamine et un dégagement de chaleur égal à 1,128 W/g. Pour le pigment de fer, cette analyse montre une perte globale de masse égale à 11,05%. Cette diminution de masse est produite entre les températures 289°C et 349°C. Cette perte de masse est accompagnée par une absorption de chaleur égale à 1.926 W/g. L'analyse thermique des mélanges synthétisés avec ajout de 5, 10, 15, 20, 25 et 35% de calamine au pigment de fer naturel a montré une diminution de la perte de masse avec ajout de calamine. Le flux de chaleur quant à lui prend une allure polynomiale croissante.

Les observations au MEB montrent une structure homogène de la calamine composée de grains d'oxydes de fer de tailles différentes allant de 1 μm à 10 μm et des agrégats de petites particules. Quant au pigment d'oxyde de fer, il est composé d'agrégats de grains plus au moins arrondis formés d'oxydes de fer et de gangue. L'analyse EDS pour la calamine montre l'existence dominante du fer avec très peu de manganèse et quelques traces de silicium et d'aluminium. Concernant le pigment d'oxyde de fer, elle montre une dominance de l'élément fer avec une gangue assez importante contenant les quatre oxydes spécifiques CaO , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 dans le cas des minerais de fer.

Les spectres de mesures optiques montrent que les trois composés n'absorbent aucun rayonnement dans le visible et absorbent des flux importants dans le proche UV. Ils réfléchissent la totalité des rayonnements incidents dans le visible mais réfléchissent

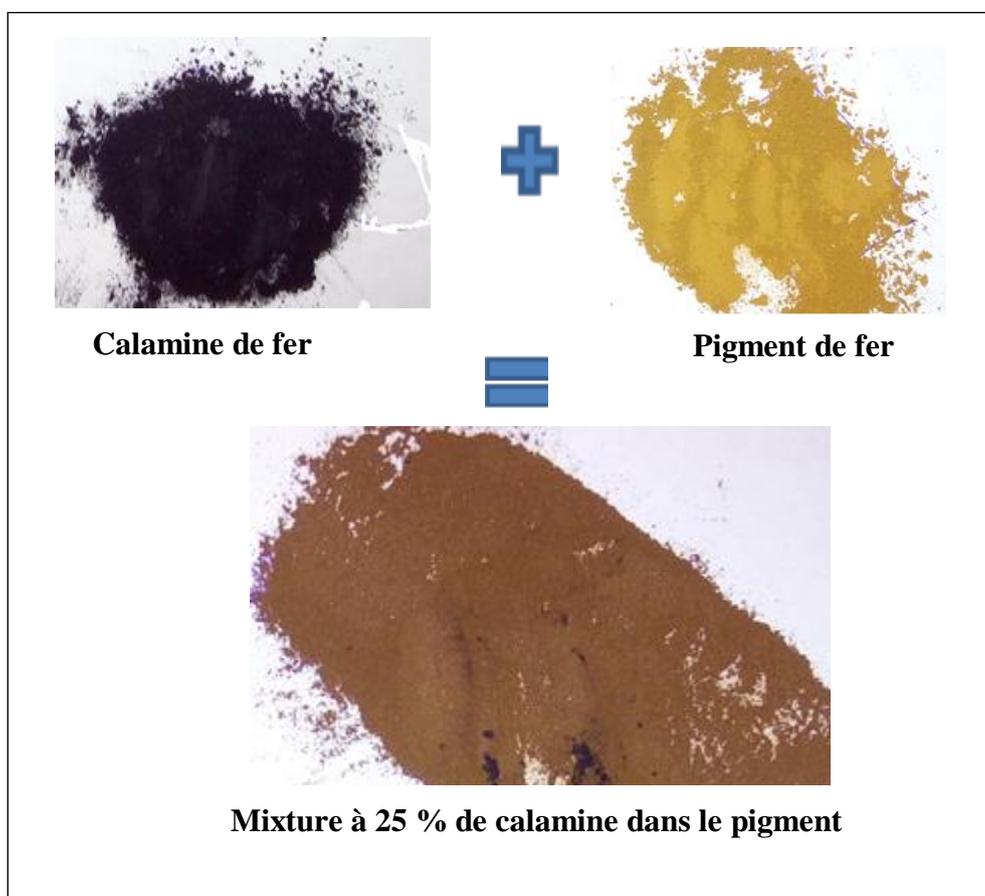
très peu les rayonnements du proche UV. Ces caractéristiques optiques sont favorables pour les applications dans le domaine tinctorial.

La diffraction des rayons X de la calamine montre que les phases cristallines qui la constituent sont des mélanges de wustite, de magnétite et d'hématite. Quant au pigment d'oxyde de fer, le diffractogramme des rayons X montre que les phases cristallines qui le composent, sont aussi des mélanges de 06 phases. Ces phases sont la goethite, l'hématite, la fayalite, la silice, le pentoxyde de phosphore, et la hausmannite.

PERSPECTIVES

Ce projet peut être développé par l'amélioration des propriétés des mélanges formulés à partir de proportions définies de calamine et de pigment d'oxyde de fer. Certains ajouts, ainsi que des traitements thermiques, pourront nous aider à améliorer leurs propriétés.

Suite aux travaux de caractérisations des matériaux réalisés dans le cadre de cette thèse et sur la base des résultats obtenus, nous projetons de programmer des essais au niveau du laboratoire de l'entreprise nationale des peintures (ENAP) de Souk Ahras. L'objectif sera la réalisation de différentes formulations de peinture à partir des mélanges de pigment et de calamine à des proportions différentes. Ces peintures préparées seront analysées et testées au niveau du même laboratoire et comparées éventuellement avec d'autres formulations.



Mélange donnant un exemple de formulation d'une mixture à 25 % de calamine