

LA REPUBLIQUE ALGERIENE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Université Saad Dahlab Blida 1

جامعة سعد دحلب البليدة 1

Faculté des Science

Département de chimie



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme MASTER

Spécialité : Chimie appliquée

Contribution à l'étude du déchet de l'encre calcinée.

Réaliser par :

TAMAOUCHT Soumia

LAKEL Selma

Promoteur :

Dr. HAMMANI Salim

Devant le jury :

M. M. Kars	Maitre de conférences	USD Blida 1	Président
M. A. Ouradi	Maitre de conférences	USD Blida 1	Examineur
M. S.HAMMANI	Maitre de conférences	USD Blida 1	Promoteur

Octobre 2020

Remerciements

Avant tout, nous remercions à **ALLAH** notre dieu, de nous avoir donné la santé et la volonté de terminer ce mémoire.

Nous exprimons nos profonds remerciements à notre promoteur, le docteur **Mr.S.HAMMANI**, maitre de conférences à l'université Blida 01, de nous avoir orienté par ses conseils judicieux dans le but de mener à bien ce travail, sa disponibilité et sa passion et de son œil critique qui nous a été très précieux pour bien organiser ce travail.

Nous adressons nos remerciements à Mr.M.KARS, maitre de conférences à l'université Blida 01, pour les informations qu'il nous a fournies.

Nous remercions MR.M.FETTAKA, maitre de conférences à l'université Blida 01, pour son aide à compléter ce mémoire.

Nous adressons nos vifs remerciements à Mr. B.ERRAHMANI, maitre de conférences à l'université Blida 01.

Nous tenons aussi à remercier tous les ingénieurs du laboratoire de chimie de faculté des sciences Université Saad Dahlab Blida 1.

Nous remercions les membres du jury d'avoir accepté de juger notre travail.

Nos derniers remerciements, mais non les moindres s'adressent à nos familles, nos amis et toutes les personnes qui nous ont encouragés de loin et de près à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mon très cher père **Ahour** qui a fait beaucoup pour m'aider dans mes études.

Ma très chère mère **Nacera** qui m'a encouragée pendant mes études.

Mes chers frères.

Mon fiancé **Oussama** et sa famille.

Ma très chère cousin **Khadidja** et toutes ma famille.

Mon binôme **LAKEL Selma**

Tous mes amis.

Et à toute la promotion de Master.

TAMAOUCHT Soumia

Dédicace

Je dédie ce travail à ma première prof... ma très cher mère **RABTI AICHA**
qui fait sacrifier de sa jeunesse et de sa vie pour moi.

A ma sœur **Fatiha** qui m'a fait pousser toujours d'être mieux que je suis.

A mon frère **Lotfi** qui m'encourage pendant mes études.

A mon marie **Abd Ellazize Fodili** pour sa compréhension et encouragement.

A la plus belle fille de monde **sodos Aicha**

A mon binôme **Sou** qui reste avec moi dans le pire des cas.

A tous personne qui a été essayé de me frustrer pendant tous ses derniers
dix-huit ans.

LAKEL SELMA

Résumé

Notre travail est adressé à l'étude des déchets industriels dans le but de protéger l'environnement. Nous avons utilisé le déchet de l'encre des photocopieuses. Certains échantillons sont traités par voie thermique (calcination) et d'autres restent tels qu'il est ; afin de déterminer les pourcentages des matières organiques et inorganiques. L'analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX) montre que les oxydes de fer sont les éléments majoritaires en plus de ce qu'une transition de l'oxyde de fer (Fe_3O_4 à Fe_2O_3). La diffraction des rayons X (DRX) permet de déterminer la taille des cristallites, on remarque que cette taille diminue après la calcination. Le spectre infrarouge (IR) montre la disparition de l'ensemble des pics et des bandes existant dans le déchet de l'encre.

Mots clés : déchet de l'encre, calcination, oxyde de fer.

Abstract

The aim of our work is the study of industrial wastes in order to protect the environment. In order to attain this goal, we use the waste ink from printers and copiers, some of them are treated by thermal process (calcination) and the others stay as they are. We use this treatment to identify the percentage of organic and inorganic elements. The X-Ray fluorescence spectrometry (XRF) allows determining that the iron oxides transition (Fe_3O_4 for Fe_2O_3) and major element in the two samples is the iron oxide. The X-ray diffraction (XRD) allows the determination of the crystal sizes that decrease after calcination. The infrared spectrum (IFTR) shows that the calcination influences the waste ink and the disappearing of major bands and peaks.

Key word: waste ink, calcination, iron oxide.

الملخص

عملنا هذا مكرس لدراسة المخلفات الصناعية ذلك بغية حماية البيئة. من اجل تحقيق هذا الهدف قمنا باستعمال نفايات حبر الطابعات. البعض منها تمت معاملته حراريا (التكلس) و البعض الاخر ترك كما هو. استعملنا هذها لطريقة لتحديد العناصر العضوية و غير العضوية .

طيف الاشعة السينية يبين ان الحديد المؤكسد هو العنصر الاساسي لهذه النفايات اضافة لهذا تحول عنصر الحديد المؤكسد.

انحراف الاشعة السينية يسمح بتحديد حجم البلورات. حيث نلاحظ ان هذا الحجم ينخفض بعد عملية التكلس.

بينما يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء اختفاء معظم القمم و النطاقات الموجودة في نفايات الحبر .

الكلمات المفتاحية حبر النفايات. التكلس. الحديد المؤكسد.

Sommaire

Remerciement	
Dédicaces	
Résumé	
Symboles	
Abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	

Chapitre I : Recherche bibliographique

I.1. Introduction.....	4
I.2. Définition de l'encre	4
I.3. Définition de noir de carbone.....	5
I.3.1. Formes allotropiques de noire de carbone.....	5
I.3.2. Nanotubes de carbone.....	6
I.3.3. Processus de fabrication du noir de carbone	7
I.3.3.1. La décomposition thermique	7
I.3.3.2. La combustion incomplète	7
I.3.4. Utilisation de noir de carbone	8
I.4. Généralité sur les oxydes de fer	8
I.4.1. Les types oxydes de fer.....	8
I.4.1.1. Oxyde ferreux ou la wüstite FeO	9
I.4.1.2. Oxyde magnétique Fe ₃ O ₄	9
I.4.1.3. Oxyde ferrique Fe ₂ O ₃	9
I.4.1.3.1. L'hématite α-Fe ₂ O ₃	9
I.4.1.3.2. β-Fe ₂ O ₃	10
I.4.1.3.3. La maghémite γ-Fe ₂ O ₃	10
I.4.1.3.4. ε-Fe ₂ O ₃	10
I.4.2. Structure spinelle : généralité.....	10
I.4.3. Extraction de fer	12
I.4.4. Propriétés structurales des oxydes de fer	12
I.4.4.1. Structure cristalline de la magnétite et de la maghémite.....	12
I.4.4.2. Structure cristalline de l'hématite.....	13
I.4.5. Propriétés magnétiques des oxydes de fer.....	14
I.4.5.1. Propriétés magnétiques de la magnétite.....	14
I.4.5.2. Propriétés magnétiques de la maghémite	14

I.4.5.3. Propriétés magnétiques de l'hématite.....	14
I.4.6. Nanoparticules d'oxyde de fer.....	15
I.4.7. Applications du dioxyde fer	16
I.5. Les nano composites	16
I.5.1. Définition.....	16
I.5.2. Avantage et inconvénients de l'ajout de nano composites Aux polymères.....	17
I.5.3. Nanocomposites existants	18

Chapitre II : Matériaux et méthodes d'analyses

II.1. Introduction	21
II.2. Méthodes de caractérisation de déchet de l'encre.....	21
II.2.1. Fluorescence des rayons X.....	21
II.2.1.1. Principe de la spectrométrie de fluorescence X.....	21
II.2.2. spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	22
II.2.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	22
II.3. Purification de la poudre noire (PN) par la calcination.....	23
II.3.1. Mode opératoire.....	24

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	26
III.2. Purification de déchet de l'encre par la calcination	26
III.3. Caractérisation de déchet de l'encre récupérée des photocopieuses... 28	
III.3.1. Caractérisation de déchet de l'encre par spectroscopie fluorescence des rayons X.....	28
III.3.2. Caractérisation de déchet de l'encre par spectroscopie infrarouge IR.....	31
III.3.3. Caractérisation de déchet de l'encre par diffraction des rayons X... 32	
III.3.3.1. Estimation de la taille moyenne des cristallites	34
III.4. conclusion.....	38
Conclusion générale	40
Références bibliographiques.....	41

Symboles

°C	Degré Celsius
h	Heure
Min	Minute
m_i	masse initiale
m_f	masse finale
T	la température
T	Temps
V	Vitesse
Nm	Nanomètre
µm	Micromètre
D	la taille moyenne des cristallites en nm
K	constante égal à 0.94
λ	la longueur d'onde monochromatique de cuivre (1.5418 Å)
B	longueur à mi-hauteur de la raie de diffraction la plus intense.
θ	position du pic de diffraction le plus intense

Abréviations

PN	Poudre Noire
NTC	Nanotube de carbone
Fe	Fer
NC	Nanocomposite
XRF	Fluorescence des rayons X
IR	Infra rouge
DRX	La diffraction des rayons X

Liste des figures

Figure I.1	a. Nanotube monoparois ; b. Nanotube multiparois	6
Figure I.2	Diagramme de phases du Fer et de ses oxydes	9
Figure I.3	Schéma d'un réseau cubique à faces centrées, les sphères vertes représentent les anions oxygènes O^{2-} qui occupent les sommets et les centres des faces, la sphère A représenté un cation dans un site tétraédrique et la sphère B un cation dans un site octaédrique	11
Figure I.4	Structures cristallographiques (a) de la wustite (structure de type NaCl) (b) de la magnétite (spinelle inverse) et (c) de l'hématite (symétrie rhomboédrique)	13
Figure I.5	Structure cristallographique de l'hématite	14
Figure II.1	L'appareille de diffraction des rayons X model D2 PHASER BRUKER	23
Figure II.2	Poudre noire avant et après calcination à 500°C	24
Figure III.1	Déchet de l'encre avant et après la calcination	27
Figure III.2	Les compositions de déchet de l'encre récupérée et calcinée	29
Figure III.3	Spectres infrarouge : poudre noire, poudre calcinée à 500°C.	31
Figure III.4	Diffractogrammes des rayons X de déchet de l'encre récupérée (PN) et calcinée à différentes températures.	33
Figure III.5	Simulation du pic le plus intense de la poudre noire.	35
Figure III.6	Simulation du pic le plus intense de PN calcinée à 500°C.	36
Figure III.7	Simulation du pic le plus intense de PN à 700°C.	36
Figure III.8.	Simulation du pic le plus intense de PN à 900°C.	37

Liste des tableaux

Tableau I.1	Avantage et inconvénients de l'ajout de nanoparticules aux polymères	17
Tableau III.1	Différentes masses des échantillons avant et après la calcination à 500°C.	27
Tableau III.2	Les compositions de déchet de l'encre déterminée par fluorescence des rayons X Les compositions de déchet de l'encre déterminée par fluorescence des rayons X	28
Tableau III.3	Les différents éléments chimiques majoritaires qui composent de déchet d'encre (PN récupérée) avant et après la calcination.	29
Tableau III.4	Les différents résultats de simulation de PN avant et après la calcination	37

Introduction générale

Les déchets sont tous résidus d'un processus de production, ou de transformation qu'il va être contrôler, recycler....etc. L'intérêt de la gestion des déchets est de limiter les nuisances et les risques liés à leur caractère dangereux. Le recyclage des déchets réduit la consommation de matières premières de ce fait réduire la pollution et le réchauffement climatique. L'encre après leur utilisation contient beaucoup de matières organiques et inorganiques, qui posent un point d'interrogation afin de les débarrasser. La récupération de ces déchets permet de donner une deuxième vie, d'une part protéger l'environnement et d'autre part bénéficier économiquement de ce déchet.

Les nanomatériaux et particulièrement les nanoparticules NPs ont connu un intérêt croissant ces trois dernières décennies grâce au développement de nouvelles méthodes de synthèse et à l'adaptation d'outils d'analyse avec des résolutions spatiales inférieures au micromètre [1].

Parmi les différents types de nanoparticules développées ces dernières années (métaux, oxydes métalliques, silice, polymériques...), un intérêt scientifique important s'est développé autour des nanoparticules d'oxyde de fer super paramagnétiques de structure spinelle [2].

L'oxyde de fer a été le sujet de nombreuses études. C'est un matériau bon marché non toxique et qui a une grande stabilité chimique et mécanique. A l'état naturel, l'oxyde de fer a de nombreuses types en l'occurrence l'oxyde ferrique (Fe_2O_3), l'oxyde ferro-ferrique (Fe_3O_4) et l'oxyde ferreux (Fe-O). Elles ont été utilisées dans bien d'autres domaines (physique-chimie-biologie). Les pigments de l'oxyde de fer sont employés dans les enduits, comme colorants dans la céramique, le verre, les plastiques, le caoutchouc etc [3].

Dans notre étude, la poudre noire est récupérée de l'encre des photocopieuses de notre université.

Ce travail est divisé en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous mentionnons divers connaissances concernant la poudre noire (l'encre récupérée des photocopieuses) tel que la définition, les formes allotropiques, processus de fabrication et ses utilisations. Ensuite, on traite l'oxyde de fer, ses types et ses structures cristallines. Enfin, une partie concernant les nanocomposites.

Le deuxième chapitre, a été consacré essentiellement à la partie expérimentale, nous citons le traitement thermique de la poudre noire et les différentes techniques de caractérisations de déchet de l'encre.

Les techniques de caractérisations réalisées dans cette étude sont : la spectrométrie fluorescence des rayons X (XRF), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR).

Enfin, le troisième chapitre, a été consacré à une discussion portant sur les résultats obtenus lors de cette étude.

Chapitre I:

Recherche bibliographique

I.1. Introduction :

Ce chapitre est destiné à faire un résumé sur des connaissances bibliographiques concernant notre sujet.

On va traiter le noir de carbone (définition, processus de fabrication et ses utilisations, et aussi l'oxyde de fer, ses types et ses structures cristallines. Enfin, une partie concernant les nanocomposites.

I.2. Définition de l'encre :

L'encre est une solution, une suspension ou une pâte, colorée, qui sert à écrire, à dessiner ou à imprimer ; cette définition, très générale, correspond à une multitude de préparations. On donne également le nom d'encre au liquide foncé que projettent les céphalopodes (calmars, seiches....) pour se protéger en cas de danger.

On distingue deux grandes catégories d'encre :

➤ Les encres liquides dont la substance colorante est dissoute dans de l'eau ou un solvant organique. Elles sont surtout utilisées en imprimerie dans les imprimantes à jet d'encre, les stylos à plume ou à bille et certains types de marqueurs [4].

➤ Les encres grasses dont la substance colorante est un pigment que l'on disperse dans un liant dans lequel il est insoluble ; ce sont essentiellement les encres d'imprimerie et certains types de marqueur [4].

Les composants de base des encres des imprimantes sont les pigments, les colorants, les polymères, oxyde de fer, la silice amorphe, des huiles, solvant, les agents de contrôle de charge, les tensioactifs et autres additifs organiques/inorganiques.

Le déchet d'encre est un composé solide qui prend une forme amorphe, et n'a pas d'odeur, obtenu après l'évaporation du solvant des encres des photocopieuses.

I.3. Définition de noir de carbone :

Le noir de carbone est un composé organique sous forme d'une poudre noire qui n'a pas d'odeur. C'est un carbone amorphe et élémentaire sous forme de particules primaires agrégées puis regroupées en agglomérats. On le trouve surtout sous la forme colloïdale [5].

Le noir de carbone est massivement produit par l'industrie de la pétrochimie, par combustion incomplète d'hydrocarbures (ex : produits pétroliers lourds comme le goudron de houille) ou d'huile végétale [6]. Les particules sphériques de noir de carbone sont de 10 à 500 nm, qui forment des agrégats de 100 à 800 nm ; ces agrégats peuvent être regroupés afin de former des agglomérats de 1 à 100 µm ou être transformés en granules de 0,1 à 1 mm.

Lors de sa combustion, il peut réagir avec certains éléments de la surface entouré, il forme essentiellement du monoxyde et du dioxyde de carbone et, en quantité moindre, des oxydes de soufre et d'azote.

I.3.1. Formes allotropiques de noir de carbone :

Le carbone élémentaire existe dans la nature sous divers formes allotropiques naturelles telles que le graphite et le diamant. Le diamant est un élément qui contient uniquement de carbone pur hybridé en sp^2 par contre ; le graphite consiste en un réseau étendu d'atomes de carbone d'hybridation sp^3 , Ces deux structures, dont l'organisation spatiale des atomes est régulière et périodique, sont dites cristallines. Au contraire, le carbone amorphe se différencie par l'absence d'ordre positionnel des atomes à longue distance.

I.3.2. Nanotubes de carbone:

Les nanotubes de carbone ont été révélés par Sumio Iijima en 1991 après six années de la découverte des fullerènes C₆₀ par Harold Kroto et al, formés d'atomes de carbone disposés en réseau hexagonal entouré sur eux-mêmes sous forme de tube (des feuillets de graphène).

Dont la définition plus rigoureuse stipule qu'au moins l'une des dimensions est inférieure à 10 nm en taille, et que la fluorescence fait partie des propriétés intrinsèques du matériau [7].

Bien qu'il existe des NTC à structure intermédiaire, comme par exemple les NTC bi-parois, on distingue généralement deux types de NTC : les nanotubes de carbone monoparois et les nanotubes de carbone multiparois [8].

Les nanotubes en générale sont fabriqués à haute température par décomposition catalytique en phase gazeuse d'hydrocarbures de faible masse moléculaire, ou de monoxyde de carbone sous haute pression. Le diamètre extérieur du tube est d'environ 10 à 15 nm, pour un diamètre interne de 5 nm et une longueur de quelques dizaines de micromètres [9]

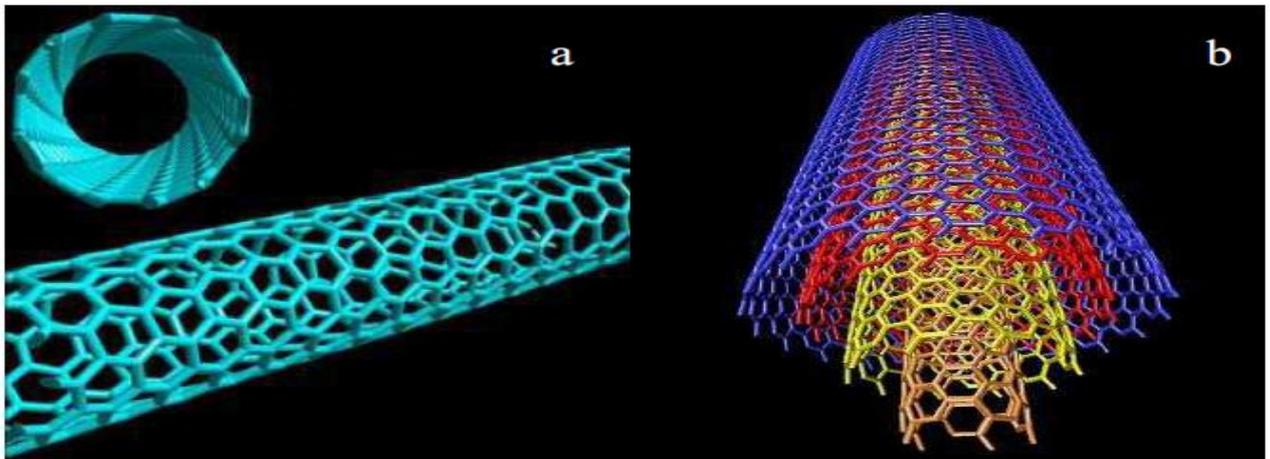


Figure I.1 : a. Nanotube monoparois ; b. Nanotube multiparois [8].

I.3.3. Processus de fabrication du noir de carbone :

Il s'agit deux chemins de fabrication pour avoir quatre types de la poudre noire :

I.3.3.1. La décomposition thermique :

- de gaz naturel, produisant du noir thermique (particules de 150–500 nm de diamètre).
- ou d'acétylène, produisant du noir d'acétylène, est un des noirs de carbone les plus purs ; il possède un caractère conducteur marqué (particules de 35–70 nm de diamètre).

I.3.3.2. La combustion incomplète :

D'hydrocarbures de goudron, produisant du noir de fumée ou noir de lampe. (Particules de 50–100 nm de diamètre) est une forme amorphe et élémentaire du carbone ; on le trouve dans les suies et sous forme de carbone colloïdal. C'est la forme de carbone élémentaire la plus répandue et utilisée [5]. Il possède des qualités exceptionnelles de renforcement des pneumatiques en caoutchouc.

- de gaz naturel, produisant du noir tunnel (particules de 10–30 nm), il n'est pratiquement plus fabriqué actuellement
- de gaz naturel ou d'huiles aromatiques, produisant du noir de fourneau (particules de 10–80 nm de diamètre).

Le procédé produisant du noir tunnel est le plus ancien ; les procédés produisant du noir thermique ou du noir de fourneau sont les plus utilisés aujourd'hui [10].

Les noirs de carbone du commerce sont purs à 97-99 %, le reste étant constitué de traces de composés aromatiques, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de soufre chimiquement liés au carbone [5]

I.3.4. Utilisation de noir de carbone :

Il existe au moins 35 types de noir de carbone de qualité différente, et environ 80 types différents qui sont employés comme pigments ou ayant une application spéciale [11]. Le noir de carbone a de nombreuses utilisations comprenant

- la fabrication des divers encres (encres en poudre : Désignées couramment par le terme « Toner » et utilisées dans les photocopieurs et les imprimantes, Les encres solides : Utilisées dans certaines imprimantes numériques et les encres et la sécurité alimentaire pour marquer les carcasses de viandes lors des contrôles vétérinaires).
- dans les opérations de purification, car il absorbe les impuretés colorées dissoutes et fixe la matière en suspension, formant ainsi des agrégats d'impureté, facile à séparer par filtration .Le noir de carbone est aussi utilisé comme colorant
- comme agent de renforcement dans les produits de caoutchouc tels que les pneus, les boyaux, les bandes transporteuses, les câbles et autres accessoires mécaniques en caoutchouc [11].
- dans les peintures (incluant les poudres électrostatiques), les revêtements et enduits, les vernis, les lacs, les plastiques, les fibres, les céramiques, les émaux, les papiers, les disques d'enregistrement et l'encre en poudre à photocopieur. Il est aussi employé à l'apprêtage du cuir et à la fabrication de batteries de piles sèches [11].

I.4. Généralité sur les oxydes de fer :

Un oxyde de fer est un composé chimique résultant de la combinaison d'oxygène et de fer. Les oxydes de fer sont très répandus dans la nature. On les trouve dans la croûte terrestre (roche), dans l'eau (rivières ...) et dans les organismes biologiques (corps humain, animaux, plantes). Ils ont été utilisés dans l'industrie.

I.4.1. Les types oxydes de fer :

Les ions de fer se présentent sous deux valences : Les ions ferreux (Fe^{2+}) et les ions ferriques (Fe^{3+}). Ces ions s'hydrolysent en fonction du pH et/ou de la température pour former, par des mécanismes d'olation-oxolation, différentes phases suivant les conditions de réaction (Figure1.2) [14] :

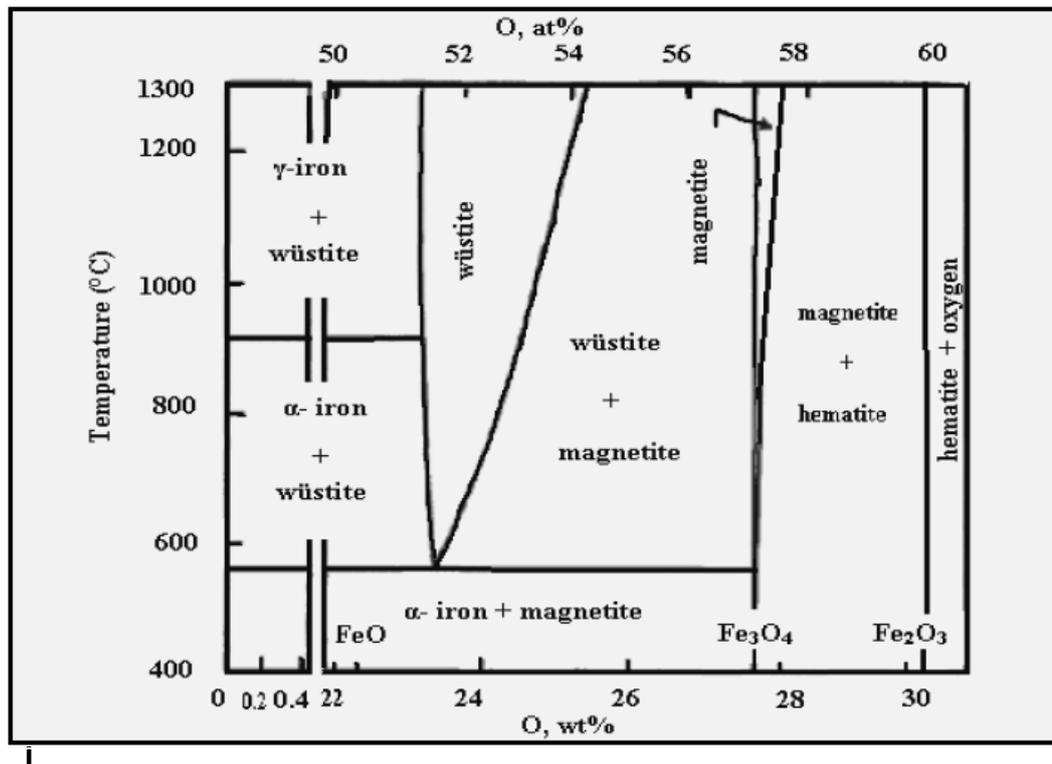


Figure I.2. Diagramme de phases du Fer et de ses oxydes [12]

I.4.1.1. Oxyde ferreux ou la wüstite FeO

La wüstite FeO sous sa forme minérale, n'est en fait présente dans la nature que sous une forme sous stœchiométrique $Fe_{1-x}O$, x étant de l'ordre de 5% au moins (la forme stœchiométrique a cependant pu être stabilisée en laboratoire).

Elle cristallise dans la structure sel gemme du NaCl de paramètre de maille 0.433 nm, est isolante (bande interdite 2.4 eV) [13].

I.4.1.2. Oxyde magnétique Fe₃O₄

La magnétite Fe₃O₄ est connue depuis la plus haute antiquité : selon Aristote [13] également appelé oxyde magnétique en raison de ses propriétés magnétiques très importantes, est une poudre de couleur noire.

I.4.1.3. Oxyde ferrique Fe₂O₃ :

L'oxyde de fer(III) (Fe₂O₃) également appelé oxyde ferrique, se présente sous quatre phases :

I.4.1.3.1. L'hématite α-Fe₂O₃

L'hématite α-Fe₂O₃ tire son nom de la couleur rouge sang de ses éclats et couches minces (les monocristaux sont noirs). Sa structure cristalline est du type corindon. L'hématite est constituée d'un empilement compact d'atomes d'oxygène,

les cations Fe^{3+} occupant les 2/3 des sites octaédriques. La structure peut ainsi être décrite comme un empilement d'octaèdres, les cations étant aux centres et les atomes d'oxygène aux sommets [14].

I.4.1.3.2. $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Il a une structure cubique à faces centrées. Cette phase est métastable et redonne la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ au-dessus de 500 °C.

I.4.1.3.3. La maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

La maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est obtenue par oxydation complète de la magnétite, uniquement sous forme de polycristal, dans le même réseau spinelle inverse et peut être considérée comme une forme non-stœchiométrique de la magnétite.

I.4.1.3.4. $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Il a une structure rhomboédrique. Les propriétés de cette phase sont intermédiaires entre celles des phases α et γ . Un matériau à taux élevé de phase ε peut cependant être obtenu par traitement thermique d'une phase γ . La phase ε est métastable, redonnant de la phase α au-dessus de 500°C à 750°C.

I.4.2. Structure spinelle : généralité

Une structure spinelle a une formule générale AB_2O_4 , dont « A » représente les cations divalents (M^{II}) et « B » représente les cations trivalents (M^{III}). La structure spinelle est basée généralement sur un réseau cubique à faces centrées (CFC) d'ions oxygènes. Cette structure contient huit sites tétraédriques et quatre sites octaédriques.

Dans une structure spinelle directe, les cations de type A occupent un huitième des sites tétraédriques et les cations de types B occupent la moitié des sites octaédriques [2].

La figure I.3 est une représentation d'un réseau cubique à faces centrées avec un site tétraédrique et un site octaédrique occupés.

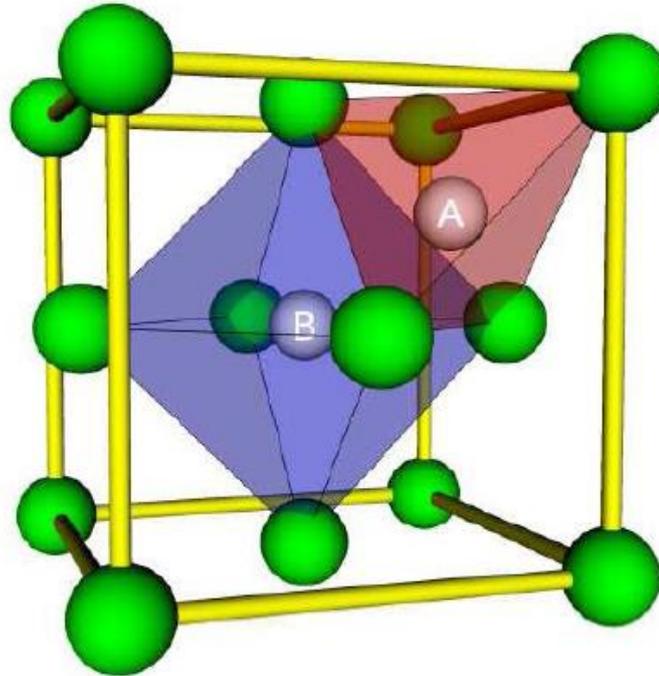


Figure I.3. Schéma d'un réseau cubique à faces centrées, les sphères vertes représentent les anions oxygènes O^{2-} qui occupent les sommets et les centres des faces, la sphère A représenté un cation dans un site tétraédrique et la sphère B un cation dans un site octaédrique [2]

Dans une maille spinelle, le cation divalent (A) peut-être un cation Mg^{II} , Zn^{II} , Fe^{II} , Mn^{II} , Ni^{II} , Co^{II} , Cd^{II} tandis que le cation trivalent (B) peut être un cation Al^{III} , Fe^{III} , Mn^{III} , Cr^{III} . La position des cations de type (A) déterminent la nature du spinelle, alors on parle d'un spinelle direct si les cations (A) occupent les sites tétraédrique et d'un spinelle inverse si les cations (A) occupent la moitié des sites octaédriques. Dans une structure inverse, on obtient des sites octaédriques de valence mixte, des cations divalents (A) et des cations trivalents (B). Le degré d'inversion γ , représente la fraction des sites octaédriques occupés par les cations (A). À longue distance, cette propriété de valence mixte en site octaédrique est favorable pour la conduction électronique [2].

I.4.3. Extraction de fer :

Pour extraire le fer métallique des minerais où il se trouve principalement à l'état d'oxyde ferrique Fe_2O_3 , il faut séparer le fer de l'oxygène. Cette dissociation est réalisée à température élevée par un traitement de réduction par le carbone. Le métal se sature alors en carbone, son point de fusion est abaissé, et on le recueille à l'état liquide : c'est la fonte. Cette dernière est soumise à l'opération d'affinage pour éliminer le plus possible de carbone ainsi que les autres impuretés contenues dans le minerai (essentiellement silicium, manganèse, soufre et phosphore). La plupart de ces éléments disparaissent par oxydation. Celle-ci est réalisée à haute température en phase liquide par soufflage dans des convertisseurs, soit par contact avec de l'oxyde de fer sur une sole chauffée dans des fours. Le produit final, acier ou fer doux, est coulé dans des moules sous forme de lingots ou de billettes, ou de manière continue [15].

I.4.4. Propriétés structurales des oxydes de fer :

I.4.4.1. Structure cristalline de la magnétite et de la maghémite

Les oxydes de fer de formule générale AB_2O_4 , sont iso structuraux du spinelle naturel MgAl_2O_4 [14]. La magnétite (Fe_3O_4) et la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) adoptent la structure spinelle, qui est de symétrie cubique appartient a été établie pour la première fois par Bragg [16], et Nishikawa [18]. Elle est construite à partir de l'arrangement cubique compact d'ions oxygène à l'intérieur duquel les cations se distribuent parmi les sites octaédriques (Oh) et tétraédriques (Td).

La maille élémentaire de la structure spinelle comporte 32 anions O^{2-} et 24 cations métalliques repartis au sein des 32 sites octaédriques et des 64 sites tétraédriques disponibles. Comme seuls $\frac{1}{2}$ des sites octaédriques et $\frac{1}{8}$ des sites tétraédriques sont occupés, 16 cations sont hexacoordonnés et 8 cations sont tetracoordonnes. Chaque maille élémentaire de formule générale $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$ est constituée de 8 motifs unitaires AB_2O_4 ou A et B représentent des cations métalliques de valences différentes et sont repartis dans les sites Td et Oh [14].

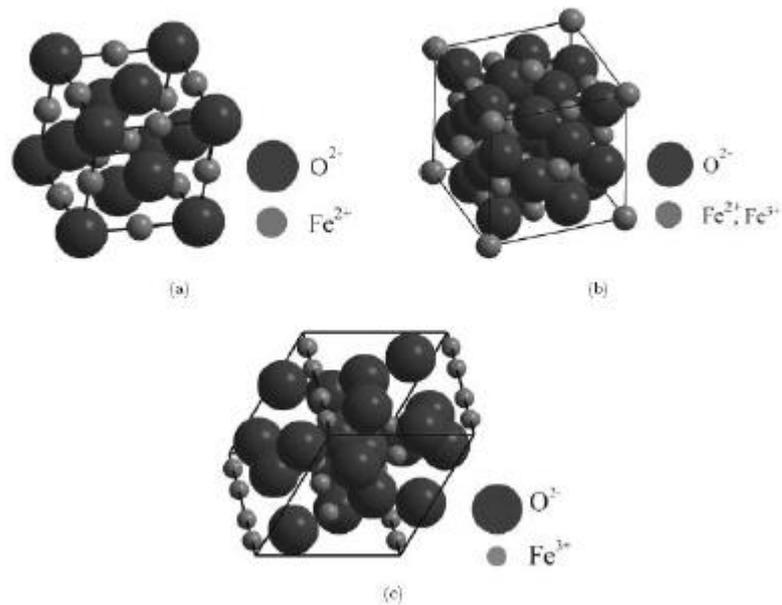


Figure I.4. Structures cristallographiques (a) de la wustite (structure de type NaCl), (b) de la magnétite (spinnelle inverse) et (c) de l'hématite (symétrie rhomboédrique) [14].

La maghémite possède une structure spinelle similaire à celle de la magnétite mais elle diffère par la présence de lacunes distribuées dans le sous-réseau cationique (site octaédriques).

I.4.4.2. Structure cristalline de l'hématite

Parmi les oxydes de fer, l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est la forme la plus stable des oxydes de fer (car la plus oxydée). Elle est de la structure corindon. Cette structure doit son nom à $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui cristallise dans le système rhomboédrique. Ses paramètres de maille sont $a = b = 5,038 \text{ \AA}$ et $c = 13,776 \text{ \AA}$. La structure est composée d'un empilement compact d'anions d'oxygène O^{2-} . où les cations Fe^{3+} occupent les $2/3$ des sites octaédriques. Chaque cation Fe^{3+} est donc entouré de six anions O^{2-} [2].

L'hématite est également formée par le grossissement de grains d'oxyde de fer (Fe_3O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) lors de traitements thermiques : Elle ne possède pas de propriétés paramagnétiques [18].

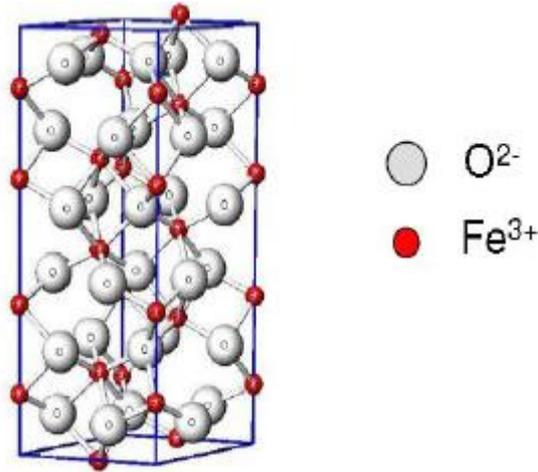


Figure I.5. Structure cristallographique de l'hématite [19].

I.4.5. Propriétés magnétiques des oxydes de fer

Un matériau magnétique est caractérisé par l'existence de moments magnétiques locaux dont la somme dans une direction donnée fournit ce que l'on appelle l'aimantation du matériau. L'aimantation à saturation est une caractéristique magnétique statique. C'est un paramètre qui dépend notamment de la composition du matériau magnétique et de sa structure [3].

I.4.5.1. Propriétés magnétiques de la magnétite

La magnétite (Fe_3O_4) est l'exemple typique de composé ferrimagnétique à très forte aimantation spontanée. Ayant une structure cubique de type spinelle, sa structure lui confère des directions de facile aimantation dans les diagonales 111 avec une température de Curie de 575-585 °C et une aimantation à saturation de 90-92 $\text{A.m}^2/\text{kg}$ à la température ambiante [3].

I.4.5.2. Propriétés magnétiques de la maghémite

En raison de sa ressemblance cristallographique avec la magnétite, la maghémite est caractérisée en principe par une aimantation à saturation de 70-80 $\text{A.m}^2/\text{kg}$ et une température de Curie de 600°C. En dessous d'une température d'environ 120K [3].

I.4.5.3. Propriétés magnétiques de l'hématite

L'hématite est un matériau antiferromagnétique caractérisé par une température de Curie de 675°C et par une aimantation à saturation de 0.4 Am^2/kg soit ~ 0,5% de l'aimantation de la magnétite. En plus de sa température de Curie, l'hématite possède une transition à la température ~ -13°C appelée la transition de Morin à

partir de laquelle l'axe d'aimantation change d'orientation. Au-dessous de cette température, le matériau gagne son comportement antiferromagnétique tandis qu'au-dessus de la température de Morin, le matériau présente un comportement de faible ferromagnétisme [20].

I.4.6. Nanoparticules d'oxyde de fer

Les nano-objets d'oxyde de fer de formes géométriques différentes peuvent être préparés par diverses méthodes que l'on peut classer en deux catégories: les méthodes « chimiques » réalisées en solution ou en phase aérosol/gazeuse, et celles « physiques » qui sont produites essentiellement à partir des phases solides. Il a déjà été démontré que des particules sphériques de magnétite ayant un diamètre moyen allant de 30 à 100 nm peuvent être obtenues en faisant réagir un sel de Fer (II) avec une base, et un oxydant (ions de nitrate) dans des solutions aqueuses [21]. Des mélanges stœchiométriques d'hydroxydes ferreux et ferriques peuvent aussi réagir en milieu aqueux pour produire des particules sphériques homogènes de magnétite ou de maghémite [22,23]. La phase cristalline et la morphologie (taille et forme) des nanoparticules dépendent de la concentration en cations et du pH de la solution [24,25].

Des nanoparticules de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ont été synthétisées par Xiong et al. [26] en utilisant le chlorure de fer ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) et l'eau distillée [26]. Feldmann [27] a aussi préparé des particules sphériques d'hématite de diamètre moyen de 50-100 nm par la méthode de polyol à des températures comprises entre 180 et 240 °C. Honda et al. [28] ont effectué une implantation d'ions Fe sur la surface de ZrO_2 . Le traitement thermique ultérieur a abouti à la formation des nanoparticules Fe_3O_4 (3-9 nm) sur la surface de l'oxyde.

I.4.7. Applications du dioxyde fer

Les propriétés magnétiques des matériaux à base de fer ont été utilisées dans de nombreuses applications enregistrement magnétique, catalyse, ferro fluide. Ils sont souvent utilisés aussi dans le domaine de l'imagerie par résonance magnétique et des agents thérapeutiques pour le traitement de cancer [29-30]. Nous présenterons par la suite les applications actuelles les plus intéressantes des nanostructures d'oxyde de fer.

La maghémite est souvent utilisée dans les applications d'enregistrement de données à cause de sa stabilité chimique et physique [31]. L'usage de la magnétite dans les ferro fluides a été proposé pour la fabrication des dispositifs à haute performance dans le domaine spatial. Les ferro fluides sont constitués par des particules super paramagnétiques de taille nano métrique dispersées dans une phase aqueuse ou organique, les trois formes d'oxydes de fer magnétiques sont souvent utilisées dans la synthèse de pigments pour la peinture de céramique et de porcelaine [32]. Elles présentent selon leur phase cristalline une variété de couleur allant du rouge pour l'hématite, au marron pour la maghémite et au noir pour la magnétite [33].

I.5. Les nano composites

I.5.1. Définition

Les matériaux composites sont formés d'une matrice contenant des inhomogénéités (de l'ordre du micron) qui sont beaucoup plus grandes que les atomes mais suffisamment petites pour que ces matériaux soient homogènes à l'échelle macroscopique [34].

Parmi les matériaux composites on peut citer des composites naturels tels que le bois mais aussi synthétiques tels que la gomme d'un pneumatique qui outre la résine élastomère contient également du noir de carbone ou de la silice. Les nanocomposites (NC) sont également composés d'une matrice contenant des charges. La différence par rapport aux matériaux composites classiques provient du fait que les charges possèdent au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. Ces nanocharges peuvent être monodimensionnelles (NTC), bidimensionnelles (argiles en feuillets) ou encore tridimensionnelles (nanosphères) [8].

Recherche bibliographique

Les NC présentent plusieurs intérêts par rapport aux composites classiques. Un premier intérêt réside dans la surface interfaciale entre les nanocharges et la matrice. Pour un poids donné, les nanoparticules présentent une surface d'échange beaucoup plus importante que les particules de taille microscopique. Les nanocomposites ont donc de meilleures propriétés comparativement aux composites classiques, comme par exemple une meilleure répartition des contraintes à l'intérieur de la matrice [35].

Bien que l'ajout de charges microscopiques dans une matrice permette d'améliorer quelques propriétés, cela se fait au détriment d'autres propriétés. Les NC présentent souvent des propriétés similaires aux composites classiques mais pour des teneurs en charges jusque 20 fois inférieures, limitant ainsi par la même occasion la dégradation des propriétés provoquée par l'ajout de charges macroscopiques [35].

1.5.2. Avantage et inconvénients de l'ajout de nano composites aux polymères :

Les avantages et les inconvénients des nanoparticules sur les matrices polymériques sont cités dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1.1 : Avantage et inconvénients de l'ajout de nanoparticules aux polymères [34]:

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none">○ Propriétés mécaniques (ténacité, rigidité)○ Barrière aux gaz○ Retardateurs de flammes○ Expansion thermique○ Conductivité thermique○ Résistance chimique○ Renforcement	<ul style="list-style-type: none">○ Augmentation de la viscosité (processabilité)○ Difficultés de dispersion○ Sédimentation○ Coloration noire lorsque des particules de carbone sont utilisées.

I.5.3.Nanocomposites existants :

On peut citer aujourd'hui deux grandes familles de NC. Les NC à matrice céramique, et les NC à matrice polymère :

✓ **Nanocomposites à matrice céramique**

Les matériaux céramiques et les composites à matrice céramiques sont généralement fragiles. La fabrication de ces matériaux se fait par frittage de différents oxydes et matériaux inorganiques, ce qui consiste en un « compactage » de ces différents composants sous haute pression et quelques fois hautes températures. Les propriétés de ces matériaux dépendent fortement de leur structure, il s'est avéré que les céramiques composées de nanograins sont ductiles, les joints entre ces derniers, bloquant plus efficacement la propagation des fissures [36].

✓ **Nanocomposites à matrice polymère**

La deuxième grande famille de nanocomposites regroupe les matériaux à matrices polymères. On peut classer les nanocomposites à matrice polymères en trois sous-familles (ce sont les classes les plus importantes) selon leur découverte leur intérêt scientifique [34]:

- les nanocomposites à renforts de nanofeuillets d'argile
- les nanocomposites à renforts de nanocharges carbonées
- les nanocomposites à d'autres types de renforts.

Chapitre II :
Matériaux et méthodes
d'analyses

II.1. Introduction

Après une revue bibliographique générale sur les travaux effectués sur ce sujet, notre objectif est l'étude du déchet de l'encre calcinée, le but de la calcination est l'amélioration de les propriétés intrinsèques (cristallographiques) du composé majoritaire oxyde de fer.

Les techniques de caractérisation que nous avons utilisée pour effectuer cette étude sont:

- ✓ Fluorescence des rayons X
- ✓ Infra rouge (IR)
- ✓ La diffraction des rayons X (DRX).

II.2. Méthodes de caractérisation de déchet de l'encre

II.2.1. Fluorescence des rayons X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Les rayons X sont des ondes électromagnétiques. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide [37].

II.2.1.1. Principe de la spectrométrie de fluorescence X :

Le principe de cette technique : 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 [37].

II.2.2. spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge mesure l'excitation vibrationnelle des atomes autour des liaisons qui les unissent. Seule la zone centrale de l'infrarouge dont les longueurs d'ondes s'étendent de 2,5 à 16 μm (4000 à 400 cm^{-1}) est habituellement explorée. L'absorption d'une radiation infrarouge aura pour effet de faire vibrer les différentes liaisons chimiques en modifiant les distances interatomiques et les angles normaux de liaisons [38]. On distingue deux modes de vibrations:

- Les vibrations d'élongation dites vibration de valences. Elles ont lieu quand deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun. Ces vibrations sont observées habituellement dans le domaine d'énergie élevée.
- Les vibrations de déformation correspondent à une modification de l'angle de liaison.

Préparation de l'échantillon pour l'analyse infra rouge :

La méthode utilisée pour la préparation des pastilles. Elle consiste à mélanger 2 mg de déchet de l'encre récupérée (PN) avec un excès de bromure de potassium (KBr). Le mélange (100mg KBr/2mg PN) est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille translucide.

II.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

En générale, le DRX est la première étape de caractérisation qui suit l'élaboration des échantillons. Dans le cadre de notre étude, cette technique a été essentiellement utilisée pour identifier les phases potentielles cristallines en présence, et estimer la taille moyenne des cristallites.

Le principe de cette technique est le suivant :

Cette technique consiste à irradier un échantillon à l'aide d'un faisceau de rayons X sous un angle θ puis à mesurer l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ . La diffraction des rayons X intervient à chaque fois que la loi de Bragg est vérifiée :

$$2d_{hkl}\sin\theta=\lambda$$

avec:

D (hkl) : la distance inter-réticulaire du réseau cristallin,

Θ : l'angle d'incidence du faisceau de rayons X arrivant sur l'échantillon

Λ : la longueur d'onde des rayons X incidents.



Figure II.1. L'appareille de diffraction des rayons X model D2 PHASER
BRUKER

Dans notre étude ; nous avons utilisées le déchet d'encre de type poudre Noire (PN) calcinée et non calcinée, afin de donner un aspect environnementale à notre étude. Cette poudre noire est récupérée de l'encre des imprimantes industrielles de marque (Colorpoint).

II.3. Purification de la poudre noire (PN) par la calcination :

La calcination est une opération consistant à chauffer intensément dans une enceinte fermée un corps inerte, afin de le décomposer ou réalisé des réactions chimiques.

De manière plus précise, la calcination est un cas particulier de thermolyse, consistant en une décarbonation étymologique, la calcination est en effet la transformation du calcaire en chaux par chauffage dans un four à chaux (réaction de décoloration).

Le temps de calcination est le rapport de la différence entre la Température à calcinée (T°_{cal}) et la Température ambiante (T°_{ambt}) sur la vitesse de calcination (V), le tout plus le temps de calcination.

$$T_{calcination} = [(T^{\circ}_{cal} - T^{\circ}_{ambt})/V] + t \text{ (calcination)}$$

Dans notre étude, nous faisons la calcination de déchet de l'encre sous forme de poudre noire (PN) à 3 différentes températures (500°C, 700°C, 900°C) pendant 1 heure.

II.3.1. Mode opératoire :

Le mode opératoire s'est déroulé de la manière suivante :

- Pesée la capsule en porcelaine, remplie avec le déchet de l'encre (PN).
- Porter la température du four jusqu'à 500°C, puis la maintenir pendant 1 heure.
- Laisser refroidir.
- Peser la capsule sa sortie du four (après calcination).

La figure (II.2) présente la poudre noire récupéré de l'encre d'imprimante avant et après calcination à 500°C pendant 1h dans un four avec une montée de 10°C/min puis un maintien de la température pendant 1h et un refroidissement.

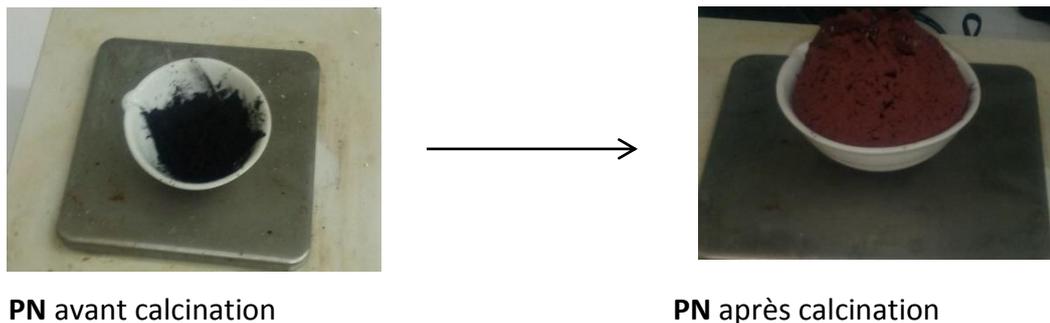


Figure II.2 : Poudre noire avant et après calcination à 500°C.

La calcination de l'encre récupérée des imprimantes (PN), nous a permis de voir le changement de couleur et une diminution de la masse initiale. Cela peut être dû à la perte de la partie organique et de l'humidité.

Chapitre III :

Résultats et Discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter et commenter dans un premier lieu les résultats de traitement thermique de déchet de l'encre récupérée des photocopieuses, ensuite les résultats obtenus par les diverses techniques de caractérisations.

III.2. Purification de déchet de l'encre par la calcination :

Dans notre étude, nous faisons la calcination de déchet de l'encre sous forme de poudre noire (PN) à 3 différentes températures (500°C, 700°C, 900°C) pendant 1 heure.

Calcul de la perte de masse :

Le calcul de la perte massique se calcule suivant l'équation (1) :

La masse moyenne de PN avant le traitement ($m_i=14.92g$)

La masse moyenne de PN après le traitement ($m_f=7.08g$)

$$\Delta m = m_i - m_f = 7.84g \dots\dots\dots (1)$$

m_i : masse de PN avant la calcination

m_f : masse de PN après la calcination

Calcul des pourcentages de perte de masse :

Le pourcentage massique se calcule suivant l'équation (2) :

$$\%m = (m_i - m_f / m_i) * 100 \dots\dots\dots (2)$$

On obtient une perte de masse égale à 7.84g avec un pourcentage de l'ordre de 52.55%.

Pour les échantillons calcinés à des températures 700°C et 900°C, on refait les mêmes étapes. Les résultats montrent que la perte de masse est évaluée à 50% et 56.8% respectivement. De ce fait, on peut dire que la perte de masse est pratiquement constante dans les différentes températures. Cela peut être dû principalement à l'évaporation de l'humidité et la perte de la partie organique (polymère) qui sert à la liaison des différents constituants inorganique.

Résultats et discussions

On remarque aussi que la couleur de déchet de l'encre devient marron après la calcination figure (III.1), ce qui nous amène à croire qu'il y a un changement de la composition.



Déchet de l'encre avant calcination Déchet de l'encre après calcination

Figure III.1. Déchet de l'encre avant et après la calcination.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (III.1).

Tableau III.1 : Différentes masses des échantillons avant et après la calcination à 500°C.

	Masse 1(g)	Masse 2(g)	Masse 3(g)	La moyenne
Avant calcination	15.06	12.58	17.13	14.92
Après calcination	8.52	5.35	7.38	7.08
Perte de masse	6.54	7.23	9.75	7.84
Pourcentage(%)	43.43	57.47	56.92	52.55

Résultats et discussions

III.3. Caractérisation de déchet de l'encre récupérée des photocopieuses :

Le déchet d'encre est un composé solide qui prend une forme amorphe, et n'a pas d'odeur, obtenu après l'évaporation du solvant des encres des photocopieuses.

III.3.1. Caractérisation de déchet de l'encre par spectroscopie par fluorescence des rayons X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon.

Dans notre étude, on a caractérisé le déchet de l'encre récupérée des photocopieuses par XRF pour identifier et déterminer les différents éléments chimiques qui composent un échantillon.

Les résultats d'analyses par la fluorescence des rayons X de déchet de l'encre sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau III.2. Les compositions de déchet de l'encre déterminée par fluorescence des rayons X

Eléments principaux	Pourcentage(%)	Oligo-éléments	Pourcentage (ppm)
Fe	74.72	Si	4932.9
Ti	3.40	Mn	4457.6
Ca	3.05	Zn	4234.7
Ce	1.91	P	1520.6

Le Tableau III.2 présente les compositions de déchet de l'encre déterminée par fluorescence des rayons X. D'après le tableau, on peut dire qu'il y a deux types d'éléments : les éléments principaux exprimés en pourcentage et les oligo-éléments exprimés en partie par million (ppm).

On remarque que le fer (Fe) est l'élément majoritaire de l'encre récupérée avec un pourcentage 74.72%.

Résultats et discussions

Les résultats d'analyses par la fluorescence des rayons X des échantillons avant et après calcination sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III.3. Les différents éléments chimiques majoritaires qui composent le déchet d'encre (PN récupérée) avant et après la calcination.

Composées	Avant calcination (%)	Après calcination (%)
CaO	3.029	3.006
TiO ₂	3.881	3.905
Fe ₂ O ₃	/	78.259
CeO ₂	1.616	1.629
Fe ₃ O ₄	88.535	/

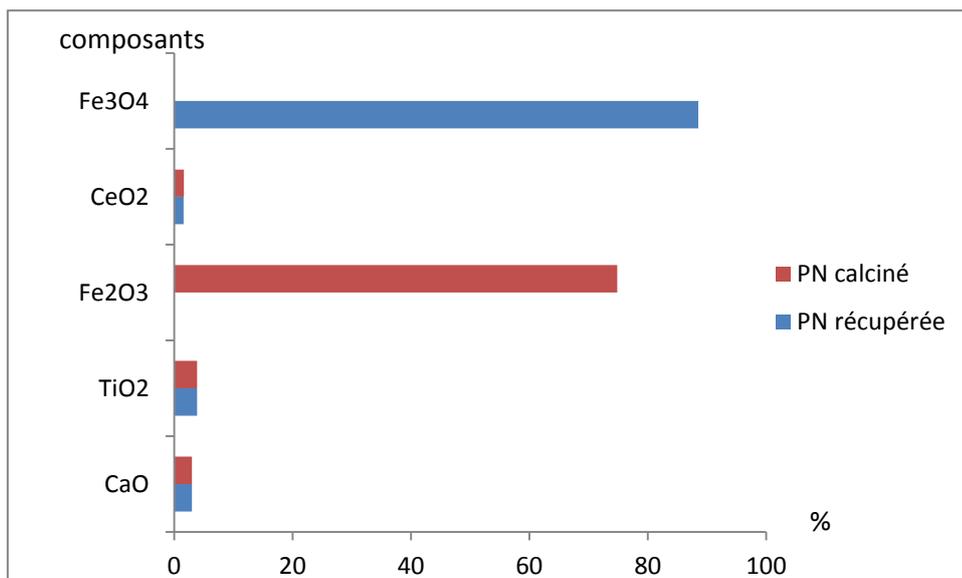


Figure III.2. Les compositions de déchet de l'encre récupérée et calcinée

Le tableau III.3 et la figure III.2 présentent les différents composants de déchet d'encre récupéré de photocopieuse et déchet d'encre calcinée.

Résultats et discussions

D'après la figure, nous pouvons dire que :

- Fe_3O_4 est l'élément distinctif de déchet d'encre récupéré de l'encre de photocopieuse et l'élément majoritaire.
- Fe_2O_3 est l'élément distinctif de déchet d'encre calcinée et l'élément majoritaire.
- Les pourcentages de CeO_2 , TiO_2 et CaO restent constant avant et après calcination.

Ce qui montre une fois de plus que la calcination joue un rôle important dans la transition de l'oxyde de fer (Fe_3O_4 au Fe_2O_3).

On remarque aussi que le pourcentage de Fe_3O_4 dans le déchet de l'encre avant calcination est supérieur au Fe_2O_3 dans la poudre calcinée.

III.3.2. Caractérisation de déchet de l'encre par spectroscopie infrarouge IR

La spectroscopie infra rouge est une technique utilisé pour identifier la structure des produits chimique.

La spectroscopie infrarouge mesure l'excitation vibrationnelle des atomes autour des liaisons qui les unissent [38].

La poudre noire récupérée de l'encre de photocopieuse et la poudre noire calcinée sont analysées par infrarouge, dans le but d'essayer à identifier la composition commerciale de cette encre.

L'ensemble des analyses infrarouge réalisé sont présentées sur la figure III.3.

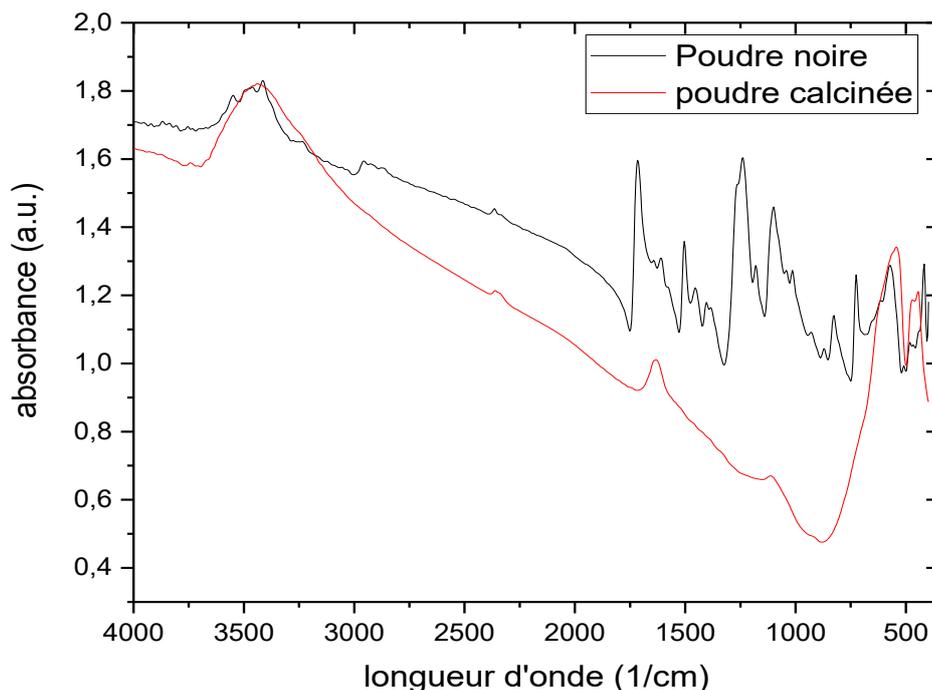


Figure III.3. Spectres infrarouge : poudre noire, poudre calcinée à 500°C.

La figure III.3 : présente des spectres infrarouges de déchet de l'encre récupérée (PN) et de poudre noire calcinée à 500°C:

Le spectre infrarouge du PN récupéré sans traitement présente des bandes significatives. La bande large qui situe entre 3700 et 3300 cm^{-1} correspond la vibration d'élongation de la liaison O-H et N-H [39]. La bande autour de 2995 cm^{-1}

Résultats et discussions

représente vibration d'élongation de C-H pour CH₃. Comme il est bien connu, les composés carbonyles ont une forte absorption infrarouge à 1700-1800 cm⁻¹. Les pics à 1713 et 1240 cm⁻¹ sont attribués aux composés carbonyles [40]. La bande à 1090 cm⁻¹ signe la présence d'une fonction amine C-N. La bande à 570 cm⁻¹ revient à la liaison Fe-O de la molécule Fe₃O₄. Le pic situé à 1710 cm⁻¹ représente la vibration d'élongation de la liaison C=O [39].

Le spectre IR du PN calcinée à 500°C montre que la calcination fait disparaître de nombreux pics d'absorption sauf le pic d'absorption intense située entre 400 et 650 cm⁻¹.

Ce traitement assure une apparence des nouveaux pics d'absorption situés à 1100 cm⁻¹ et 1600 cm⁻¹ et une bande large entre 3200-3850 cm⁻¹ qui revient successivement à la liaison C-H et à la vibration d'élongation H-O de l'eau H₂O absorbé sur la surface. Le pic à 600 cm⁻¹ correspond à la liaison Fe-O.

III.3.3. Caractérisation de déchet de l'encre par diffraction des rayons X :

Pour la caractérisation de l'encre récupéré des photocopieuses avant et après la calcination, on utilise le DRX pour identifier la structure et l'élément majoritaire de cette poudre.

Les résultats d'analyse par DRX des échantillons sont présentés sur la figure III.2 ci-dessous :

Résultats et discussions

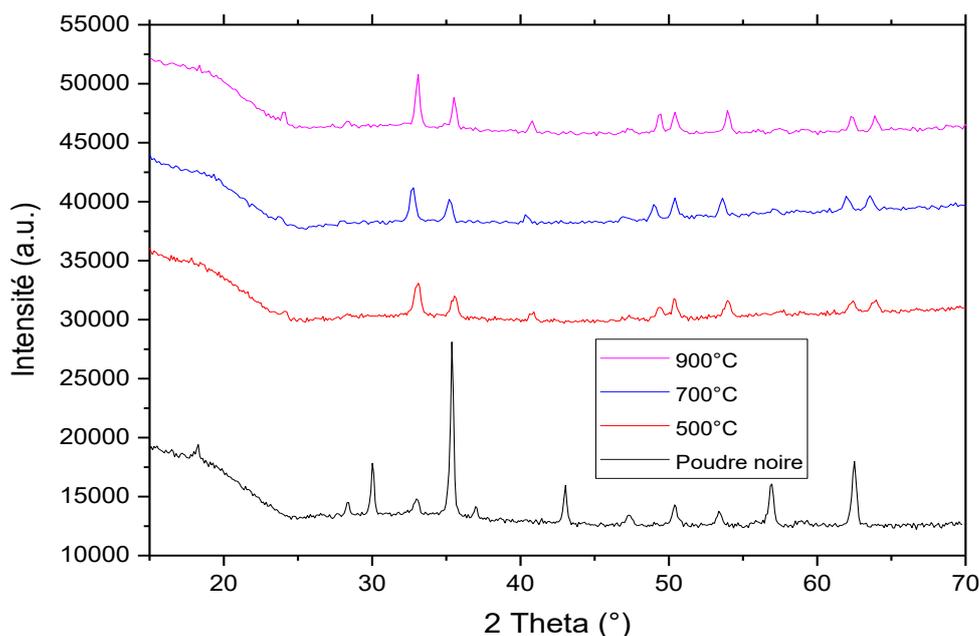


Figure III.4. Diffractogrammes des rayons X de déchet de l'encre récupérée (PN) et calcinée à différentes températures.

La figure III.4 présente les diffractogrammes des rayons X des échantillons de déchet de l'encre récupérée et calcinée à différentes températures.

D'après le diffractomètre, nous pouvons dire que la structure de déchet d'encre (PN récupéré) présente une structure cristalline.

En comparant le diffractomètre de PN récupéré avec celles calcinée à différentes températures (500°C, 700°C et 900°C), on remarque bien l'absence du pic le plus intense dans les échantillons calcinés et la présence d'autres pics sur les diffractogrammes de la poudre calcinée à 500°C, 700°C et 900°C (23.65°, 33°, 35°, 41.03° et 50.09°) d'un côté et de l'autre côté, l'absence des certains pics (18.25°, 30.08° et 35.43°), et en plus un décalage au niveau des autres pics sur ces diffractogrammes. On remarque aussi le décalage du pic le plus intense de la poudre noire de (2théta= 35.38°) à 33.05° dans la poudre calcinée.

De ceci on peut conclure que la structure cristalline a changé complètement avec le mode de calcination de la poudre noire. D'après les résultats de XRF et DRX on peut conclure qu'il y a une transition de l'oxyde de fer (Fe_3O_4 à Fe_2O_3). Ceci peut améliorer d'autres propriétés de la poudre (la conductivité électrique.....).

III.3.3.1. Estimation de la taille moyenne des cristallites

La largeur d'un pic de diffraction des rayons X est due à trois contributions:

- une contribution liée à la taille des cristallites;
- une contribution liée à la microstructure (déformations, dislocations locales);
- une contribution liée à la fonction instrumentale (défauts d'optique).

Dans ce cadre, la taille moyenne des cristallites peut être estimée par la formule(3) appelée formule de Scherrer.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \dots \dots \dots (3)$$

Avec :

D : la taille moyenne des cristallites en nm.

K : constante égal à 0.9.

λ : la longueur d'onde monochromatique de cuivre (0.15406 nm)

β : la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction la plus intense.

Θ : la moitié de la position angulaire du pic considéré.

Lorsque cette formule est utilisée, on considère que la largeur d'un pic est uniquement liée à la taille des cristallites ainsi qu'à la fonction instrumentale. Par conséquent, la taille des cristallites calculée est sous-estimée par rapport à la taille réelle puisque la largeur à mi-hauteur B utilisée pour le calcul est supérieure à la réalité. La formule de Scherrer donne donc une taille minimale des cristallites.

Afin de déterminer la valeur de la largeur (β) du pic le plus intense et sa position (2theta), on a procédé à la simulation en utilisant le logiciel (Origine Pro 2016). La simulation suit les étapes suivantes :

- En premier lieu, on détermine la ligne de base de la courbe du diffractogramme.
- La deuxième étape concerne, la simulation par itération du pic le plus intense, cette méthode peut être utilisée pour plusieurs pics, mais il faut avoir une station ou un micro-ordinateur plus performant.

Les résultats de la simulation sont illustrés sur les figures (III.5,6,7,8) :

Résultats et discussions

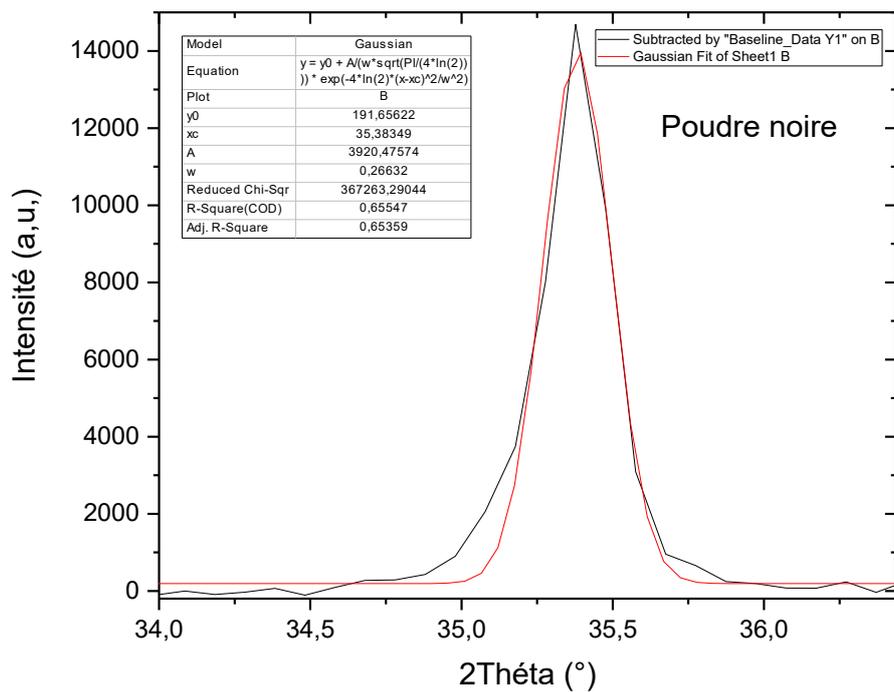


Figure III.5. Simulation du pic le plus intense de la poudre noire.

Résultats et discussions

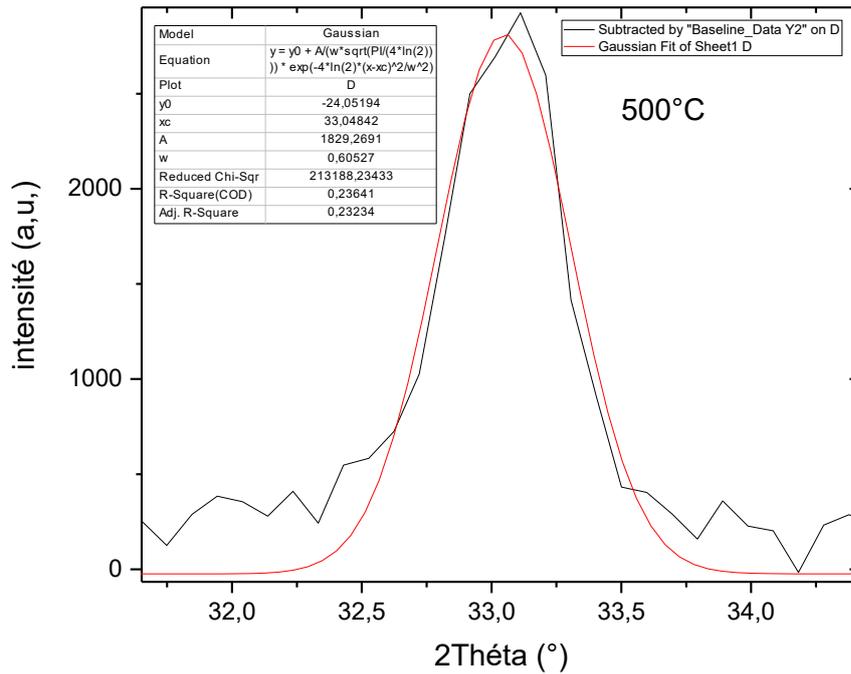


Figure III.6. Simulation du pic le plus intense de PN calcinée à 500°C.

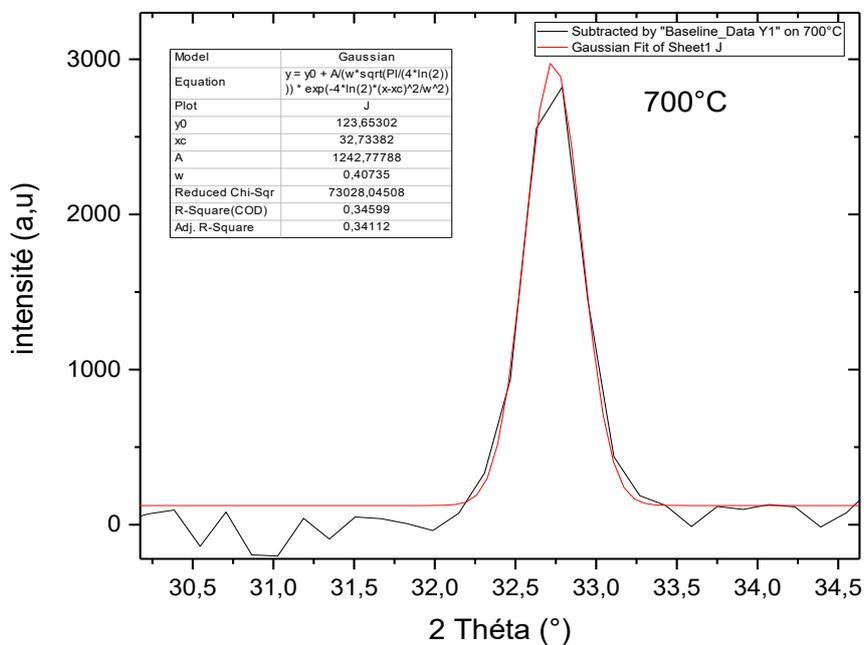


Figure III.7. Simulation du pic le plus intense de PN à 700°C.

Résultats et discussions

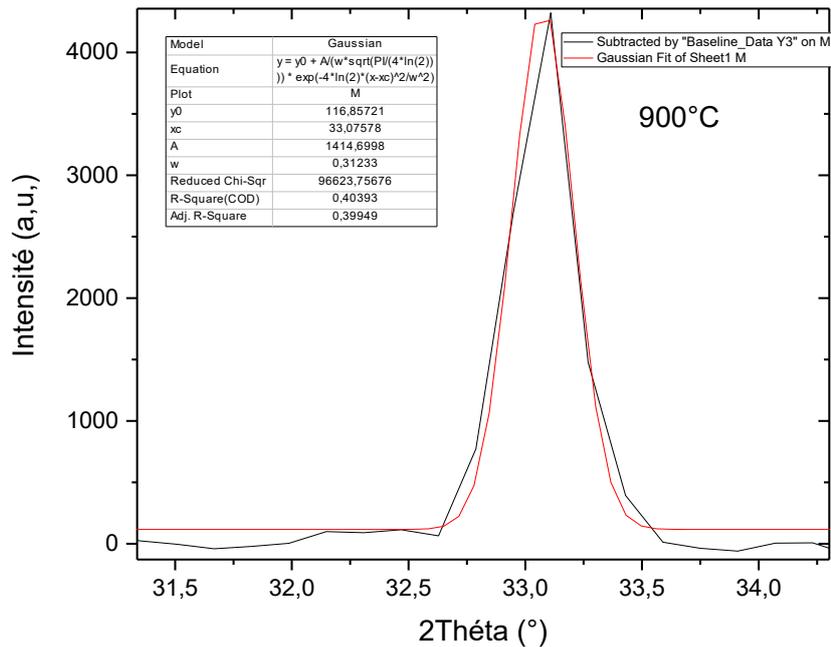


Figure III.8. Simulation du pic le plus intense de PN à 900°C.

L'analyse des courbes, nous permet d'avoir les différents résultats, et qui sont regroupés dans le tableau (III.4) :

Tableau III.4. Les différents résultats de simulation de PN avant et après la calcination

Echantillon	Air du pic le plus intense	Position du pic (2théta)	Largeur du pic à mi-distance (β)	Taille des cristallites D (nm)
Poudre noire	3920.47	35.38	0.266	31.35
PN calcinée à 500°C	1829.27	33.05	0.605	13.70
PN calcinée à 700°C	1242.77	32.73	0.356	33.73
PN calcinée à 900°C	1414.69	33.07	0.312	26.56

A partir du tableau, on remarque bien que l'ensemble des échantillons calcinés ont pratiquement le même théta, ce qui montre le même élément chimique (Fe_2O_3).

Résultats et discussions

D'après le tableau (III.4), le déchet de l'encre récupérée (PN) a une taille des cristallites égale 31.35 nm.

Les spectres de poudre noire calcinée à différentes températures 500°C, 700°C et 900°C ont une taille des cristallites égale 13.70 nm, 33.73nm et 26.56 nm respectivement.

La calcination diminue sensiblement la taille des cristallites de notre poudre à calcinée à 500°C.

On peut conclure que la réaction de transition de l'oxyde de fer Fe_3O_4 au Fe_2O_3 est irréversible.

III.4. Conclusion

Le traitement thermique (calcination) de déchet de l'encre, nous a permis de conclure que la perte de masse est pratiquement constante dans les différentes températures. Cela peut être dû principalement à l'évaporation de l'humidité et la partie organique.

La spectroscopie fluorescence des rayons X (XRF) de la poudre noire récupérée de l'encre et de poudre noire calcinée, on peut conclure que la calcination joue un rôle important dans la transition de l'oxyde de fer (Fe_3O_4 au Fe_2O_3).

La poudre noire récupérée de l'encre de photocopieuse avant et après la calcination analysées par infrarouge (IR) a différents groupements fonctionnels.

L'analyse par DRX montre que l'intensité du pic le plus intense est diminuée dans les échantillons calcinés et un décalage du pic le plus intense de 35° à 33°. La calcination permet de diminuer la taille des cristallites.

La réaction de transition de l'oxyde de fer Fe_3O_4 au Fe_2O_3 est irréversible.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse est contribution à l'étude de déchet de l'encre calcinée.

Le but de ce travail était l'étude de l'effet de la calcination sur la poudre de déchet de l'encre récupérée de photocopieuses.

La récupération des déchets de l'encre (récupération de l'encre des imprimantes et photocopieuses) permet de donner une deuxième vie, d'un part protéger l'environnement et d'autre part bénéficier économiquement de cette déchet.

Tout d'abord, on a commencé notre étude par un traitement thermique (calcination) à différentes températures 500°C, 700°C et 900°C. Ensuite, à partir de ces poudres calcinées et non calcinée, on a fait plusieurs analyses pour mieux comprendre sa nature après calcination et les nouvelles fonctionnalités.

La poudre noire récupérée de l'encre de photocopieuse avant et après la calcination a été caractérisée par la spectrométrie de fluorescence X (XRF) pour identifier et déterminer les différents éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique nous a permet de montrer la transition de l'oxyde de fer (Fe_3O_4 au Fe_2O_3).

Cette poudre avant et après le traitement a été aussi caractérisée par l'infrarouge(IR). Le spectre IR de PN calcinée montre que la majorité des fonctions organiques sont éliminées et la présence des nouveaux groupements fonctionnels.

La diffraction des rayons X (DRX) de la poudre noire récupéré des photocopieuses avant et après la calcination, nous ont permis de conclure que : la calcination a décalé le pic plus intense (présece un autre élément chimique Fe_2O_3). La taille des cristallites et diminuée surtout à 500°C. la disparition de plusieurs pics. La réaction de transition de l'oxyde de fer Fe_3O_4 au Fe_2O_3 est irréversible.

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

- [1] P. Venturini « Synthèse et caractérisation de nanomatériaux hybrides innovants pour le biomédical ». Chimie du solide. DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE
- [2] N. Tabaja. Nanoparticules d'oxydes de fer et de ferrites obtenues par nano-réplication : réactivité chimique et application en dépollution des eaux. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français.
- [3] Bazine. A « Elaboration Par Sol-Gel Et Caracterisation d'oxyde Metallique (Type : A-Fe₂O₃) Aux Propriétés Photocatalytiques ». Physique, Université Des Freres Mentouri – Constantine1.2017
- [4] Anne BLAYO « Composition et caractéristiques des encres, formulation des encres pour l'impression »,2007.
- [5] Fiche toxicologique [archive] de la Commission de la santé et de la sécurité du travail du Canada
- [6] Auchter JF (2005). *Chemical Economics Handbook: Carbon Black*, Menlo Park, CA, SRI Consulting
- [7] hong, g; Diao,S ;Antaris,A,L.Dai,H."Carbon nanomaterials for biological imaging and Nanomedicinal Therapy".Chem .Rev. 115, (2015), p 10816-10906.
- [8] CH. PENU. « Nanocomposites à matrice polyamide 6 ou polystyrène et à renforts de nanotubes de carbone : Du procédé de synthèse aux phénomènes de percolation » Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.2018.
- [9]] <https://www.atousante.com/risques-professionnels/nanoparticules-particules-ultra-fines/particules-base-carbone/nanotubes-carbone/>
- [10] Synthèse en phase gazeuse de nanoparticules de carbone par plasma hors équilibre [archive] Thèse de doctorat de M. Moreno, École des mines de Paris, 15 décembre 2006
- [11] https://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no_produit=14043
- [12] O. Bezencenet, «Propriétés et couplage d'échange dans le système modèle : Co/ α - Fe₂O₃ (0001)», Thèse de doctorat, Université Paris-VI. (2008).
- [13] A. Bataille « Etude des propriétés physiques des films de Fe₃O₄ épitaxiés et de la polarisation en spin à l'interface Fe₃O₄/-Al₂O₃". Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 2005 . Français.
- [14] B. Mauvernay « Nanocomposites d'oxydes de fer en couches minces. Etudes de

leur élaboration et de leurs propriétés en vue de leur utilisation comme matériaux sensibles pour la détection thermique.» Thèse de doctorat, l'université de Toulouse, 2008.

- [15] L. BUBENICEK, Eric HESS, Richard PAZDEJ, «FER – Minerais de fer », Encyclopaedia universalis [en ligne].
- [16] W.H. Bragg, Nature. 95 (1915) 561.
- [17] S. Nishikawa, Proc. Tokyo Math.Phys.Soc. 8 (1915) 199.
- [18] Gnanaprakash et al. (2006), Belin et al. (2007).
- [19] L. TRUFFAULT «Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires», Thèse de doctorat, Université d'Orléans. (2010).
- [20] D.L. Williamson, E.L. Venturini, R.A. Graham, B. Morosin, Physical Review B. 34(3) (1986) 1899.
- [21] T.Sugimoto, E. Matijevi, Journal of Colloid and Interface Science. 74 (1) (1980) 227.
- [22] P. Tartaj, M.D. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreno and C.J. Serna, Journal of Physics D: Applied Physics. 36 (13) (2003) 182
- [23] P. Tartaj, M.P. Morales, T. Gonzalez-Carreno, S. Veintemillas-Verdaguer, C.J. Serna, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 28 (2005) 290.
- [24] A.A. Khaleel, Chemistry a European Journal. 10 (4) (2004) 925.
- [25] J.-P. Jolivet, E. Tronc, Journal of Colloid and Interface Science. 25 (2) (1988) 688.
- [26] Xiong Wang, Xiangying Chen, Xuchu Ma, Huagui Zheng, Mingrong Ji, Zude Zhang, «Low-temperature synthesis of Fe₂O₃ nanoparticles with a closed cage structure», Chemical Physics Letters.384 (2004) 391–393.
- [27] C. Feldmann, «Polyol-Mediated synthesis of nanoscale functional materials», adfunct. Mater. 3 (2003) 157-158).
- [28] S. Honda, F.A. Modine, A.A. Meldrum, J.D. Budai, T.E. Haynes, L.A. Boatner, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 711
- [29] M. Azhar Uddin, H. Tsuda, S. Wu, E. Sasaoka, Fuel. 87 (4-5) (2008) 451.
- [30] R. Jurgons, C. Seliger, A. Hilpert, L. Trahms, S. Odenbach, C. Alexiou, Journal of Physics: Condensed Matter. 18 (38) (2006) 2893.
- [31] M.P. Sharrock, R.E. Bodnar, Journal of Applied Physics, 57 (8) (1985) 3919.

- [32] R.M. Cornell, U. Schwertmann. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH, Weinheim. (2003).
- [33] U.T. Lam, R. Mammucari, K. Suzuki, N.R. Foster, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 47 (3) (2008) 599.
- [34] A. I. P. G. CIARLET, R. V. KOHN, M. H. WRIGHT, *Theory of composites*, Editeur: C. U. Press, 2004.
- [35] M.El Achaby « Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques ». *Mécanique des matériaux [physics.class-ph]*. Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences de Rabat; Faculté des sciences de Rabat, 2012. Français.
- [36] C. WEISBUCH, *Nanotechnologies*, Encyclopædia Universalis, consulté en août 2008, <http://www.universalis.fr/corpus2encyclopedie/117/0/C040088/encyclopedie/NANOTECHNOLOGIES.htm>,
- [37] V. Thirion-Merle « Spectrométrie de fluorescence X ». *Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes*, Editions des archives contemporaines, 2014, Collection Sciences Archéologiques, 9782813001634. hal-01393984
- [38] Y. BENTAHAR « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse » thèse de doctorat ; UNIVERSITE de Nice-Sophia Antipolis ; 2016
- [39] S.Hammani ;A.Barhoum ; S.Nagarajan ; M.Bechelany « Toner Waste Powder (TWP) as a Filler for Polymer Blends (LDPE/HIPS) for Enhanced Electrical Conductivity » Septembre 2019.
- [40] M,Sugimoto.; A,Shimada.; H,Kudoh.; K,Tamura.;T, Seguchi. Product analysis for polyethylene degradation by radiation and thermal aging. *Radiat. Phys. Chem.* 2013, 82, 69–73