

Mémoire de Master

Présenté par :

- CHELAGHA TARIK
- ABDELLI CELIA

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

Caractérisation physico-chimiques et
minéralogique du minerai de fer brut de la région
de Tamezrit-Bejaia

Soutenu le : 06/07/2023

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mr BEZZI.N	CHIMIE	Président
Mdm BRAHMI.D	CHIMIE	Examineur
MR AIT MERZEG.F	CHIMIE	Encadrant

2022-2023

Remerciements

Avant toute chose, nous remercions le bon DIEU le tout puissant de nous avoir donné la santé, la force, le courage et la sagesse pour pouvoir mener à terme ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer toutes notre gratitude et notre reconnaissance envers celles et ceux dont le mérite aura été de nous avoir accompagnés, soutenus, conseillés, et permis d'approfondir les connaissances que nous avons accumulé durant notre parcours universitaire.

*Nous adressons notre vif remerciement à notre encadrant **Mr AIT MERZEG FARID** d'avoir accepté de diriger ce travail, sa bonne volonté, ses conseils pratiques, ses orientations, ses compréhensions, sa patience et son suivi nous ont beaucoup inspiré et aidé.*

Nous adressons également nos remerciements aux membres de jury

Nous adressons aussi un grand remerciement à l'ensemble du personnel de laboratoire de Génie des procédés en particulier la doctorante « Celia » pour son aide qu'elle a fourni durant toute la période de notre stage pratique.

Et en finale, on remercie nos familles et nos ami(e)s qui de près ou de loin nous ont aidés à l'élaboration de ce travail.

Dédicace

Je souhaite dédier ce modeste travail à ma famille, qui m'a offert une éducation digne.

Grâce à leur amour, j'ai pu devenir la personne que je suis aujourd'hui.

Particulièrement à ma très chère mère, qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui n'a jamais cessé de prier pour moi.

*A la mémoire de mon père « **YOUCEF** »*

Ce travail est dédié pour toi papa, qui est décédé trop tôt, a l'homme de ma vie, mon exemple éternel, qui m'a toujours poussée et motivée dans mes études à celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir.

J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part de sa fille qui a toujours prié pour le salut de son âme. Puisse dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde.

A ma petite sœur Djouhra

A mes très chères tantes : Fatiha, Fahima, Kaissa, Malha, Malika

A mes chers oncles : Ali, Ferhat, boudjemaa

Particulièrement à mon très cher oncle « papa Mouloud » et sa femme « mama Myriam »

*A mes chers cousins et cousines en particulier Doria et son mari Abdelkader et ses enfants A la meilleure amie qu'on puisse avoir au monde **Aldja**, ma confidente, ma sœur, mon bras droit, je ne pourrai jamais assez te remercier pour tout ce que tu as fait pour moi.*

*A **Faycel** mon meilleur ami c'est un vrai bonheur de t'avoir dans ma vie. A*

mes chères copines : Kenza, Lydia, Nouara, Warda, Ahlam, Lyna

A tous mes camarades de classe des matériaux avec qui j'ai passé des moments inoubliables.

ABDELLI CELIA

Dédicace

A mes chers parents,

A mes frères, leurs femmes et leurs enfants

*Particulièrement à la mémoire de mes deux chers
frères Nassim et Azzedine*

*A mes sœurs et leurs familles ainsi qu'à ma chère
nièce Lyna*

A mes chers amis

Fares, Lotfi, Malek, Walid.B, Walid.K, Wassila,

Ainsi que toute la promo chimie des matériaux

*A tous ceux qui m'ont soutenu et m'ont
encouragé.*

CHELAGHA TARIK

Listes des figures

Chapitre I

Figure I.1: Carte des principales ressources minérales de l'Algérie	3
Figure I.2: Représentation schématique des processus de formation et transformation des oxydes de fer communs.....	7
Figure I.3: Minerai d'hématite spéculaire	8
Figure I.4: Minerai de limonite jaune	9
Figure I.5: Minerai de goethite	9
Figure I.6: Minerai d'ilménite	10
Figure I.7: Minerai de magnétite	10
Figure I.8: Minerai de pyrite	11
Figure I.9: Minerai de sidérite	11
Figure I.10: Situation et accessibilité de la mine de Timezrit	12
Figure I.11: Reste des installations ouvrières.	13

Chapitre II

Figure II.1: Structure moléculaire du phénol	14
Figure II.2: Stabilité de résonance de l'ion phénolate	17

Chapitre III

Figure III.1: Configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur, isolant et semi-conducteur	21
Figure III.2: Schéma global représentant les étapes de la dégradation photo catalytique	22
Figure III.3: Mécanisme de formation photo-induit de la paire électron-trou dans une particule de semi-conducteur TiO ₂ en présence d'un polluant de l'eau (P)	24
Figure III.4: Étapes de la réaction photo-catalytique hétérogène	26
Figure III.5: Étapes d'un procédé catalytique.....	29

Chapitre IV

Figure IV.1: Concasseur à mâchoire	31
Figure IV. 2: Broyeur à disque	32
Figure IV.3: Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires.....	32
Figure IV.4: Principe de la réflexion totale atténuée (ATR)	34
Figure IV.5: Schéma représentant le principe de la FRX.....	34
Figure IV.6: Spectrophotomètre UV- Visible- IR	35
Figure IV.7: DRX des minerais bruts : a- ;b- ;c- ;d- ;e- ;f- ;g.....	40

Figure IV.8: Spectre infrarouge des minerais bruts : a- ;b- ;c- ;d- ;e- ;f- ;g	42
Figure IV.9: Four à moufle de type SELECT-HOR.....	43
Figure IV.10: Montage de la photocatalyse	44

Chapitre V

Figure V.1: Les quantités adsorbées du phénol sur les matériaux argile-fer.	47
Figure V.2: Les quantités adsorbées du phénol sur les matériaux calcite-fer.....	47
Figure V. 3: Les quantités adsorbées du phénol sur les matériaux kaolin-fer.	48
Figure V.4: Les quantités adsorbées du phénol sur les matériaux phosphate-fer	49
Figure V.5: Les quantités adsorbées du phénol sur les matériaux quartz-fer	49
Figure V.6: Les quantités adsorbées du phénol sur les matériaux zinc-fer	50
Figure V.7: Rendement de dégradation du phénol par les différents matériaux élaborés (L'argile-fer).....	51
Figure V.8: Rendement de dégradation du phénol par les différents matériaux élaborés (la Calcite-fer)	51
Figure V. 9: Rendement de dégradation du phénol par les différents matériaux élaborés (le Kaolin-fer).....	52
Figure V.10: Rendement de dégradation du phénol par les différents matériaux élaborés (Phosphate-fer)	53
Figure V.11: Rendement de dégradation du phénol par les différents matériaux élaborés (Quartz-fer)	53
Figure V.12: Rendement de dégradation du phénol par les différents matériaux élaborés (Zinc-fer)	54
Figure V.13: Évolution de la concentration et du rendement en fonction du temps (l'argile- fer).....	55
Figure V.14: Évolution de la concentration et du rendement en fonction du temps (calcite- fer)	56
Figure V.15: Évolution de la concentration et du rendement en fonction du temps pour (kaolin-fer)	56
Figure V.16: Évolution de la concentration et du rendement en fonction du temps (phosphate- fer).....	57
Figure V.17: Évolution de la concentration et du rendement en fonction du temps (Quartz- fer).....	58
Figure V.18: Évolution de la concentration et du rendement en fonction du temps (zinc-fer).	

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1: Présentation des treize oxydes de fer ferrique, ainsi que leurs formules 5

Chapitre II

Tableau II. 1: Propriétés physicochimiques du phénol 16

Chapitre IV

Tableau IV. 1:Résultats des analyses chimiques du minerai de fer de la mine Timezrit..... 36

Tableau IV. 2: Résultats des analyses chimiques de l'argile 36

Tableau IV. 3: Résultats des analyses chimiques de la calcite 37

Tableau IV. 4: Résultats des analyses chimiques du kaolin 37

Tableau IV. 5: Résultats des analyses chimiques du minerai de phosphate.....37

Tableau IV. 6: Résultats des analyses chimiques du quartz 38

Tableau IV. 7: Résultats des analyses chimiques du minerai de zinc38

Tableau IV. 8: Identification des matériaux synthétisés..... 43

Liste des abréviations

- C_{TO} : facteur pré exponentiel ($S.m^{-1}$).
- AH_c** : enthalpie de conduction (kJ/mol).
- X** : Longueur d'onde du faisceau incident.
- θ : Angle entre le faisceau incident et les plans de diffraction.
- ATR** : Attenuated Total Réfexion.
- C(mg/l)** : Concentration.
- d** : diamètre initial du grain.
- d_{hkl}** : distance inter-réticulaire entre les plans de diffraction.
- DRX** : Diffraction de rayons X.
- FRX** : Fluorescence des rayons X.
- FTIR** : Infrarouge à transformée de fourier.
- HPLC** : Chromatographie en phase liquide à haute performance.
- K** : coefficient de répartition de la minéralisation.
- m** : masse voulue pour l'analyse.
- M₁₁** : Argile-Mineral de fer(brut)
- M₁₂** : Argile-Mineral de fer à 400°C
- M₁₃** : Argile-Mineral de fer à 500°C
- M₁₄** : Argile-Mineral de fer à 600°C
- M₁₅** : Argile-Mineral de fer à (400-500) °C
- M₁₆** : Argile-Mineral de fer à (400-500-600) °C
- M₂₁** : Calcite-Mineral de fer (brut)
- M₂₂** : Calcite-Mineral de fer à 400 °C

M23 : Calcite-Minerais de fer à 500 °C
M24 : Calcite-Minerais de fer à 600 °C
M25 : Calcite-Minerais de fer à (400-500) °C
M26 : Calcite-Minerais de fer à (400-500-600) °C
M31 : Kaolin-Minerais de fer à (brut)
M32 : Kaolin-Minerais de fer à 400 °C
M33 : Kaolin-Minerais de fer à 500 °C
M34 : Kaolin-Minerais de fer à 600 °C
M35 : Kaolin-Minerais de fer à (400-500) °C
M36 : Kaolin-Minerais de fer à (400-500-600) °C
M41 : Phosphate-Minerais de fer (brut)
M42 : Phosphate-Minerais de fer à 400 °C
M43 : Phosphate-Minerais de fer à 500 °C
M44 : Phosphate-Minerais de fer à 600 °C
M45 : Phosphate-Minerais de fer à (400-500) °C
M46 : Phosphate-Minerais de fer à (400-500-600) °C
M51 : Quartz-Minerais de fer (brut)
M52 : Quartz-Minerais de fer à 400 °C
M53 : Quartz-Minerais de fer à 500 °C
M54 : Quartz-Minerais de fer à 600 °C
M55 : Quartz-Minerais de fer à (400-500) °C
M56 : Quartz-Minerais de fer à (400-500-600) °C
M61 : Zinc-Minerais de fer (brut)
M62 : Zinc-Minerais de fer à 400 °C

M63 : Zinc-Mineral de fer à 500 °C

M64 : Zinc-Mineral de fer à 600 °C

M65 : Zinc-Mineral de fer à (400-500) °C

M66 : Zinc-Mineral de fer à (400-500-600) °C

n : nombre de quartage.

Q(mg/g) : Quantité adsorbée.

Qi : masse à quarter.

R% : Rendement.

RMN : Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Génialités sur les minerais de fer

I.1. Introduction	3
I.2. Ressources minérales en Algérie	3
I.3. Production du minerai de fer en Algérie.....	4
I.4. Généralités sur le minerai de Fer	5
I.4.1. Les oxydes de fer et leurs formations	5
I.4.2. Principaux minerais de Fer	8
I.4.2.1. La Hématite	8
I.4.2.2. La Limonite	8
I.4.2.3. La Goethite	9
I.4.2.4. La Ilménite	9
I.4.2.5. La Magnétite	10
I.4.2.6. La Pyrite	10
I.4.2.7. La Sidérite	11
I.5. Présentation de la mine de Timezrit	11
I.5.1. Situation et accessibilité	11
I.5.2. Début d'exploitation	12
I.5.3. Les installations industrielles	12

Chapitre II : Génialités sur le phénol

II.1. Définition	14
II.2. Classification des phénols	14
II.2.1. Les phénols simples	14
II.2.2. Les polyphénols	15
II.3. Propriétés du phénol	15
II.3.1. Propriétés physico-chimiques.....	15

II.3.2. Propriétés oxydantes	16
II.3.3. Propriétés acido-basiques	16
II.4. Domaine d'application du phénol	17
II.5. Principales sources d'exposition	17
II.5.1. Sources naturelles	17
II.5.2. Sources anthropiques	17
II.6. Effets des phénols et leur toxicité	18
II.6.1. Effets sur l'environnement	18
II.6.1.1. Milieu aquatique.....	18
II.6.1.2. Atmosphère	18
II.6.1.3. Sol.....	18
II.6.2. Effet sur l'Homme	18
II.7. Caractérisation du phénol	19

Chapitre III : La photocatalyse

III.1. Introduction	20
III.2. Les matériaux semi-conducteurs	20
III.3. Principe de la photocatalyse	21
III.4. Types des photo-catalyses	23
III.4.1. Photo-catalyse hétérogène.....	23
III.4.2. Photo-catalyse homogène.....	27
III.5. Aspect cinétique de la photocatalyse.....	28

Chapitre IV : Méthodes, matériels et caractérisations physico-chimiques des minerais Bruts

IV.....	1.
Introduction	30
IV.....	2.
Préparation mécanique des échantillons	30
IV.....	2
.1. Le Concassage.....	30

IV.....	2
2. Le quartage.....	31
IV.....	2
3. Le Broyage.....	31
IV.....	3
. Méthodes d'analyse physico-chimiques	32
IV.....	3.
1. La diffraction à rayons X (DRX)	32
IV.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	33
IV.3.3. La Fluorescence des rayons X (FRX)	34
IV.3.4. La Spectrophotométrie UV-Visible.....	35
IV.4. Résultats des analyses physico-chimiques	36
IV.4.1. Analyse chimique par fluorescence X	36
IV.4.2. Analyse par diffraction à rayons X (DRX)	38
IV.4.3. Analyse par FTIR	40
IV.5. Préparation des mélange des minerais	42
IV.6. Description de l'appareillage.....	43

Chapitre V : Essais de dégradation du phénol par la photocatalyse

V.....	1
. Introduction.....	45
V.....	2.
Détermination des quantités de phénol adsorbées sur les matériaux élaborés	45
V.....	2.
1. L'argile-minerai de fer	45
V.....	2.
2. La calcite-minerai de fer	47
V.....	2
3. Le kaolin-minerai de fer.....	48
V.....	2.
4. Le minerai phosphate-minerai de fer	48
V.....	2
5. Le quartz-minerai de fer.....	49
V.2.6. Le minerai de zinc-minerai de fer.....	50

V.3. Essais de dégradation du phénol par les matériaux élaborés	50
V.3.1. L'argile-minerai de fer	50
V.3.2. La calcite-minerai de fer	51
V.3.3. Le kaolin-minerai de fer.....	52
V.3.4. Le minerai de phosphate-minerai de fer	52
V.3.5. Le quartz-minerai de fer	53
V.3.6. Le minerai de zinc-minerai de fer	54
V.4. Cinétique de dégradation du phénol.....	54
V.4.1. L'argile-minerai de fer	55
V.4.2. La calcite-minerai de fer	55
V.4.3. Le kaolin-minerai de fer	56
V.4.4. Le minerai de phosphate-minerai de fer	57
V.4.5. Le quartz-minerai de fer	57
V.4.6. Le minerai de zinc-minerai de fer	58
Conclusion générale	59

Résumé

INTRODUCTION GENERALE

L'industrie minière algérienne s'est retrouvée confrontée à une situation complexe après l'indépendance. En plus des défis techniques rencontrés couramment dans tous les secteurs d'activités, liés au départ de la plupart des cadres européens, elle a également dû faire face à des difficultés économiques supplémentaires [1].

En raison de l'exportation de la majeure partie de sa production minière, l'Algérie est étroitement dépendante de la conjoncture internationale en termes de volume. La situation désavantageuse sur le marché des minerais de fer à teneur moyenne menaçait l'équilibre financier et l'équipement des exploitations. La wilaya de Bejaia dispose de ressources et de potentiels considérables, pourtant inexploités. Parmi eux, la mine de fer de Timezrit qui a été négligée pendant de nombreuses années. En 1963, les concessionnaires des mines de Timezrit ont abandonné leur exploitation, marquant ainsi une étape importante.

Le phénol, également connu sous le nom d'acide phénique ou d'acide carbolique, est une molécule composée d'un noyau benzénique et d'un groupe hydroxyle. Dans les laboratoires de chimie, il peut être utilisé dans la synthèse de composés organiques. Le phénol est disponible sous forme de solution aqueuse, tamponnée ou non, ainsi que sous forme solide [2].

La photocatalyse, selon la terminologie chimique traditionnelle, fait référence à un processus naturel dans lequel une substance accélère la vitesse d'une réaction chimique induite par la lumière. Ce phénomène est favorisé thermodynamiquement et se produit lorsque la lumière est absorbée par un catalyseur ou une molécule coexistant. Cette définition englobe également la photosensibilisation, ce qui en fait une description globale et complète de la photocatalyse [3].

Ce travail de recherche, a pour objectif effectuer une préparation mécanique des échantillons suivie d'une caractérisation des minerais bruts (le minerai de fer, l'argile, la calcite, le Kaolin, le minerai de phosphate, le quartz et le minerai de zinc), Cette partie est composée de trois points essentiels: la préparation mécanique des échantillons (concassage, quartage et broyage), les échantillons représentatifs seront soumis à diverses méthodes d'analyse physico-chimiques et minéralogiques à savoir : DRX, FTIR et FRX et ensuite une préparation des échantillons par calcination (préparation des catalyseurs) avec des différentes températures (400C°, 500 C°,600C°, 400-500C°, et 400-500-600C°).

Ce mémoire est composé de cinq chapitres :

Introduction générale

Le premier chapitre présente une revue bibliographique approfondie sur le minerai de fer, qui inclut des statistiques pertinentes ainsi qu'un aperçu général de la mine de Timezrit (Bejaia).

Le deuxième chapitre contient des généralités sur le phénol, ses propriétés ainsi que ses domaines d'application.

Le troisième chapitre englobe la méthode de photocatalyse et ses principes ainsi que son aspect cinétique.

Le quatrième chapitre est consacré aux méthodes expérimentales et aux matériels utilisés pour la préparation des échantillons, ainsi que les diverses techniques d'analyse physico-chimiques réalisée pour la caractérisation des échantillons bruts.

Le cinquième chapitre est dédié à la présentation et la discussion des résultats obtenu des essais de la photocatalyse et celle de la cinétique de dégradation du phénol.

I.1. Introduction

L'objectif principal de l'exploitation minière est d'optimiser l'extraction des minéraux en tenant compte des facteurs tels que l'économie, l'environnement et la localisation des gisements [4].

Le fer est un minerai très recherché en raison de ses caractéristiques, et il se trouve dans diverses formes dans la croûte terrestre, telles que l'hématite, la magnétite, la goethite, la limonite, la sidérite, et autres.

I.2. Ressources minérales en Algérie

L'Algérie est reconnue pour ses importantes réserves de ressources énergétiques, incluant le pétrole, le gaz naturel, l'énergie nucléaire, solaire et éolienne. Le pays possède également une grande variété de ressources minérales telles que le fer, l'or, l'argent, le cuivre, le plomb, le zinc, la barytine, les phosphates, le feldspath, les terres rares et les granulats. Cependant, malgré ces richesses, l'exploitation minière en Algérie est actuellement peu développée en raison de divers facteurs tels que la réglementation, les coûts élevés et les insuffisances en infrastructures [5]. La

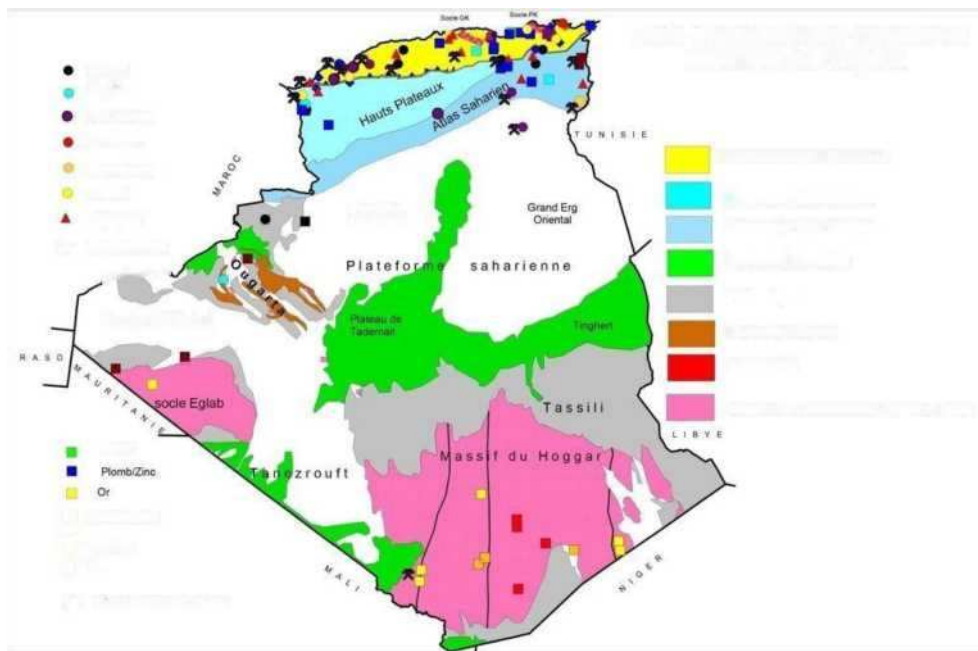
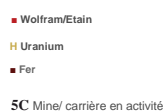


figure I.1 montre les principaux gisements des minerais en Algérie :



I.3. Production du minerai de fer en Algérie



Le fer représente l'une des principales richesses minières de l'Algérie, en dehors des

Figure I.1: Carte des principales ressources minérales de l'Algérie [5]. hydrocarbures. Depuis longtemps, l'extraction de minerai de fer a occupé une place prépondérante dans l'industrie minière du pays.

Les ressources nationales en minerai de fer sont réparties sur six gisements, notamment Ouenza et Boukhadra, qui sont situés dans l'est du pays et exploités par le groupe Arcelor-Mittal Tébessa. Les réserves géologiques de ces gisements sont de 87 millions de tonnes avec une teneur en fer de 48%. La minéralisation hématitique est contenue dans les calcaires récifaux Aptiens et la production annuelle est d'environ 2 millions de tonnes. Dans la même région, le gisement de Chaabet-El-Ballout (Souk-Ahras) contient des réserves géologiques de 10 millions de tonnes avec une teneur en fer de 53%. La minéralisation ferrifère est localisée au contact des formations calcaires et grésomarneuses du Crétacé et est actuellement en phase d'étude pour une possible relance de son exploitation.

La filiale SOMIFER-spa, qui appartient au groupe Ferphos, exploite des mines de fer à Khanguet (W. Tébessa), Sidi Maarouf (W. Jijel) et Djebel Anini (W. Sétif). Ce dernier gisement a des réserves géologiques de 6,75 millions de tonnes avec une teneur en fer de 55 %, la minéralisation hématitique est encaissée dans les calcaires du Lias sous forme de filons et de poches. Le gisement de Rouina (W. Ain Defla) produit du minerai de fer sous forme d'hématite, destiné principalement à la fabrication du ciment [6].

Il existe d'autres gisements de fer avec des réserves moins importantes qui sont susceptibles d'être exploités dans le futur, tandis que d'autres sont épuisés ou en voie d'épuisement, comme celui de Béni-Saf.

Effectivement, le gisement de Gara-Djebilet, situé dans la région du Tindouf dans le Sud-Ouest de l'Algérie, est l'un des plus grands gisements de minerai de fer non encore exploités au monde. Les réserves géologiques sont estimées à environ 2 milliards de tonnes, avec une teneur en fer d'environ 57%. La minéralisation ferrifère est oolithique, c'est-à-dire sous forme de petites sphères de minéraux, encaissée dans les grès du Dévonien inférieur (Praguien). La mise en exploitation de ce gisement est considérée comme un projet majeur pour l'Algérie, avec un potentiel de développement économique important pour le pays.

I. 4. Généralités sur le minerai de Fer

Le fer est présent en grande quantité dans la croûte terrestre, constituant environ 4,7 % de sa masse totale en tant qu'élément de transition. Toutefois, il n'est pas présent à l'état métallique à la surface de la Terre. Les principaux minerais de fer trouvés sont Fe_2O_3 et Fe_3O_4 . L'extraction du fer dans l'industrie nécessite de séparer le fer de l'oxygène, ce qui est effectué en utilisant un procédé de réduction par le carbone (ou coke) dans un haut fourneau à température élevée. Une fois refroidi, le fer est recueilli à l'état liquide sous forme de fonte, contenant environ 4 à 5 % de carbone et d'autres éléments tels que Si, Mn, P et S. Cependant, la fonte est cassante, difficile à souder et peu résistante, ce qui nécessite une transformation en acier pour être utilisée efficacement. Ce processus de transformation est indispensable pour améliorer les propriétés mécaniques et la qualité de l'alliage [7].

I.4.1. Les oxydes de fer et leurs formations

Il existe seize types d'oxydes de fer, qui sont classés en trois catégories : hydroxydes, oxyde-hydroxydes et oxydes de fer. Tous ces composés sont formés de fer (Fe) combiné avec de l'oxygène (O) ou avec un groupement hydroxyde (OH). La majorité des composés de fer sont sous forme trivalente, appelée oxyde de fer ferrique, dont il existe treize variétés (voir tableau I.1). Les oxydes de fer ferrique proprement dits sont constitués d'atomes de fer liés à des atomes d'oxygène, tandis que les hydroxydes sont liés à des groupements OH, et que les oxyde-hydroxydes sont liés à la fois à des groupements O et OH, ce qui leur confère leur propriété d'être insolubles [8].

Tableau I.1: Présentation des treize oxydes de fer ferrique, ainsi que leurs formules.

Oxyde-hydroxyde et Hydroxyde	Oxydes
Goethite $\alpha-FeOOH$	Hématite $\alpha-Fe_2O_3$
Lepidocrocite $\gamma-FeOOH$	Maghémite $\gamma-Fe_2O_3$ B- Fe_2O_3 E- Fe_2O_3
Akaganéite $P-FeOOH$	

S chwertmannite $Fe_{16}O_{16}(OH)_y(SO_4)_z \cdot nH_2O$	
F eroxyhyte $\delta-FeOOH$	
Ferrihydrite $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$	
Bernalite $Fe(OH)_3$	
Green Rusts $Fe^{II}Fe^{III}(OH)_z(A)_z$ $A=Cl^-; SO_4^{2-}$	

La structure cristalline des oxydes de fer est en grande partie déterminée par les conditions de leur formation, et la taille des cristaux varie également en fonction de ces conditions. La ferrihydrite et la schwertmannite ont une faible structure cristalline, ce qui les rend peu stables et souvent des états de transition vers des oxydes de fer plus stables. L'agencement des atomes dans la structure cristalline dépend de l'arrangement spatial des anions, qui ont une taille plus importante que les cations. Par exemple, le diamètre d'un ion SO_4^{2-} est de 0,14 nm, tandis que celui de l'ion ferrique Fe^{3+} est de 0,065 nm. Deux systèmes sont utilisés pour représenter la structure cristalline des oxydes de fer : l'un en termes d'arrangement spatial des anions et l'autre en fonction du type d'assemblage spatial à partir du cation (octaédrique ou tétraédrique). L'ensemble de ces caractéristiques permet de déterminer une structure spatiale spécifique pour chaque oxyde de fer.

La structure des cristaux d'oxydes de fer varie considérablement malgré la présence d'un même assemblage ionique, et cela dépend de plusieurs facteurs, notamment la diffusion et l'adsorption des ions, la possibilité de déshydratation, les processus de transport et les réactions chimiques à la surface. Une caractéristique importante de ces cristaux est la supersaturation en ions ferriques et en oxygène ou hydroxyde dans la solution, ce qui permet un taux de croissance élevé du cristal [8]. La structure cristalline détermine de nombreuses propriétés physico-chimiques telles que la porosité, le comportement magnétique, etc.

Afin de mieux comprendre l'évolution quantitative des propriétés des oxydes de fer, il est essentiel d'avoir une vue d'ensemble de ces propriétés. Cependant, la formation des oxydes de fer est l'un des processus qui nécessite une explication plus détaillée.

À première vue, la formation des oxydes de fer semble nécessiter deux mécanismes fondamentaux :

- La précipitation directe d'une solution contenant des ions ferreux ou ferriques ;
- La transformation en précurseur d'oxyde de fer par le processus de dissolution/reprécipitation ou via un état de transformation solide (réarrangements internes) [9].

La vue d'ensemble présentée dans la figure I.2 met en évidence les formations et les changements essentiels qui facilitent la création des principaux oxydes de fer.

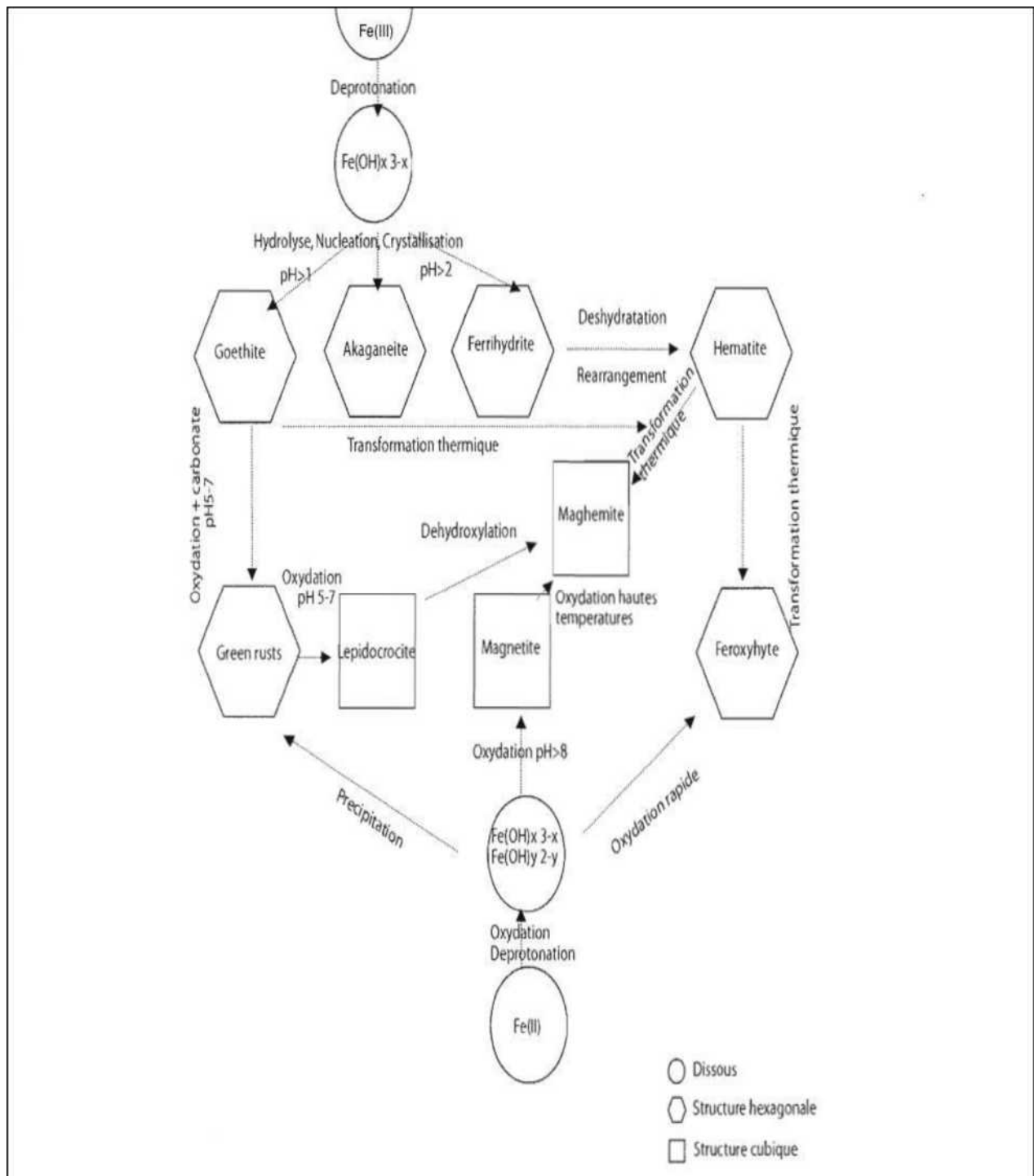


Figure I.2: Représentation schématique des processus de formation et transformation des oxydes de fer communs [8].

I.4.2. Principaux minerais de Fer

Les minerais de fer contiennent un nombre limité d'espèces minérales qui sont physiquement distinctes les unes des autres, ce qui facilite leur identification. Pour cette raison, une classification pratique a été établie, basée sur l'espèce de fer prédominante. Cette classification fournit généralement des informations sur plusieurs caractéristiques du minerai,

telles que la dureté, la porosité, la teneur en fer et la teneur en produits volatils [10].

I.4.2.1. La Hématite

La figure I.3 montre une l'hématite, qui est un oxyde de fer (Fe_2O_3) et qui se divise en deux familles. La première famille est l'hématite rouge ou fer oligiste, qui est caractérisée par son eau de lavage de couleur sang, qui tache fortement les vêtements. C'est le type de minerai le plus utilisé dans l'industrie et le plus répandu dans le monde.



Figure I.3: Minerai d'hématite spéculaire

I.4.2.2. La Limonite

La limonite, présentée dans la Figure I.4, est un composé à la fois hydroxyde et oxyde de fer qui se caractérise par une couleur rouille ou jaune. Ce minéral est largement utilisé dans les gisements oolithiques et comprend principalement la goethite et la lépidocrocite. Cependant, il est à noter que la présence de phosphore rend la limonite inutilisable dans les industries sidérurgiques actuelles.



Figure I.4: Minerai de limonite jaune.

I.4.2.3. La Goethite

La goethite, représentée dans la figure I.5, est un hydroxyde de fer (FeOOH) qui se présente sous des nuances de brun, de jaune et de noir. Elle appartient à la famille des limonites et est souvent trouvée en association avec l'hématite. En effet, la goethite se convertit en hématite lorsqu'elle est soumise à une certaine température, ce qui peut la rendre commercialement exploitable lorsque la quantité est suffisante.



Figure I.5: Minerai de goethite.

I.4.2.4. La Ilménite

La figure I.6 représente l'ilménite, un oxyde de fer et de titane (FeTiO_3) qui est largement répandu dans la région d'Havre St-Pierre, sur la Côte Nord Québécoise. Ce type de minerai est important pour l'extraction du titane. La poudre d'ilménite est de couleur noire et n'a pas de propriétés magnétiques, contrairement à l'hématite et à la magnétite. Il existe deux principaux types d'ilménite : celui qui contient du manganèse est appelé pyrophanite, tandis que celui qui contient du magnésium est appelé geikelite.



Figure I.6: Minerai d'ilménite.

I.4.2.5. La Magnétite

Représentée dans la figure I.7, la magnétite est un oxyde de fer (Fe_3O_4) qui possède des

propriétés magnétiques exceptionnelles. Elle est largement présente sur le pôle nord de la Terre.



Figure I.7: Minerai de magnétite.

I.4.2.6. La Pyrite

La pyrite, présentée dans la figure I.8, est un sulfure de fer (FeS_2) communément appelé "or des fous" en raison de sa ressemblance frappante avec l'or. Elle est principalement utilisée pour extraire le soufre qu'elle contient en grande quantité (53,5% de soufre et 46,5% de fer) et pour produire de l'acide sulfurique. La pyrite doit être conservée dans un endroit sec car en présence d'humidité, elle se désagrège en acide sulfurique et en oxyde de fer. Il est important de noter que si elle est chauffée, elle produit de l'anhydride sulfurique. Il est donc crucial de ne jamais inhaler les vapeurs qui en découlent.



Figure I.8: Minerai de pyrite.

I.4.2.7. La Sidérite

La figure I.9 représente la sidérite, un carbonate de fer (Fe CO_3) de couleur gris pâle ou jaune pâle qui vire au brun ou au noir en présence d'humidité. La sidérite contient 62% de fer et 38% de gaz carbonique, mais elle est rarement pure à l'état naturel, et on la trouve généralement en présence de titane ou de nickel. Lorsque le minerai est concentré et contient peu d'impureté, il peut être exploité commercialement. La sidérite devient magnétique lorsqu'elle est chauffée et s'altère en limonite ou en goethite [10].



Figure I.9: Minerai de sidérite.

I.5. Présentation de la mine de Timezrit

I.5.1. Situation et accessibilité

Située dans la commune de Timezrit (Anciennement appelé Tribu des AthIMMEL), à 40 km de la ville de Bejaia, s'étend : l'Adrar Ougherbi (1.138m) et l'Azrou-n-tachakoult (784m) au sud, jusqu'à la vallée de la Soummam. Administrativement, elle est délimitée par les communes suivantes : - Au nord, par Fenayail-Maten - Au sud, par Mcisna et Benidjellil

- A l'Est par Semaoune - A l'ouest, par Sidi-Ayad et Sidi-Aïch.

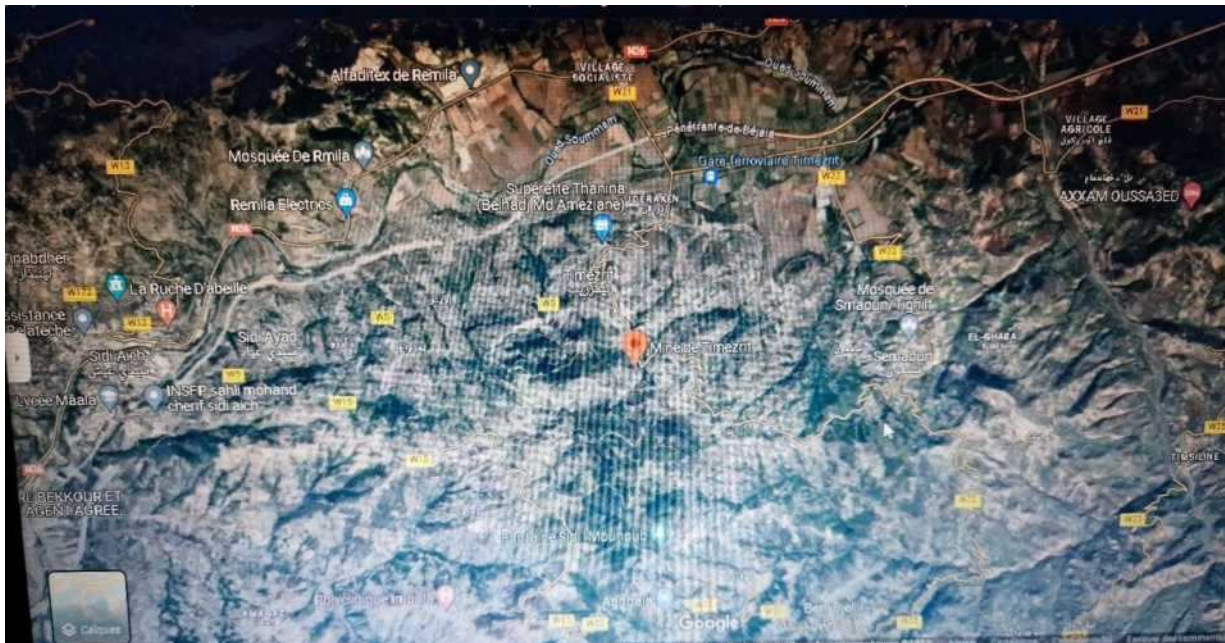


Figure I.10: Situation et accessibilité de la mine de Timezrit.

La mine de Timezrit est facilement accessible grâce à une diversité de zones et de moyens d'accès. Il est possible de prendre l'arrêt de bus situé dans le village El Hed, au centre de Timezrit, en venant depuis la RN 26 qui relie El Kseur à Sidi Aich, puis prendre le CW 22. De plus, la mine est également accessible via la gare ferroviaire d'Illemateun, située à seulement 3 km de distance [11].

I.5.2. Début d'exploitation

Bien que le début exact de l'exploitation de la mine de Timezrit reste inconnu, il est certain que la région de Bougie était déjà considérée comme très riche en minerai de fer dans les études menées par M. Fournel en 1845 et M. Ville en 1853. Toutefois, son exploitation effective ne débute qu'à partir de 1902. Selon les propos de M. Ahmed Berkani, ancien directeur de la mine durant la période poste coloniale, la découverte de la mine remonte à 1900 et son exploitation commence en 1902.

I.5.3. Les installations industrielles

Il est effectivement possible que les travaux d'extraction de la mine de Timezrit aient commencé par des moyens de traction animale tels que des ânes ou des chevaux pour transporter les matériaux extraits. Cependant, au fil du temps, l'exploitation minière a connu une modernisation importante avec l'introduction d'équipements plus avancés et

Technologiques pour permettre une production intensive. Ces équipements peuvent inclure des

excavatrices, des camions de transport, des convoyeurs, des concasseurs, des équipements de triage et de séparation, ainsi que des systèmes de contrôle et de surveillance pour améliorer l'efficacité et la sécurité de l'exploitation minière.



Figure I.11: Reste des installations ouvrières.

II.1. Définition

Le phénol est un composé organique aromatique qui possède un noyau benzénique lié à un groupement hydroxyle (-OH). Malgré sa fonction alcoolique, le phénol présente des propriétés distinctes qui le distinguent des autres alcools. Sa structure, représentée dans la Figure II.1, est relativement simple, avec le groupement hydroxyle attaché à un atome de carbone du cycle benzénique. On retrouve le phénol dans de nombreuses plantes, et il est couramment utilisé dans les laboratoires en tant que produit chimique pour diverses applications. On peut le trouver sous une forme réactive commerciale ou le préparer dans un mélange en laboratoire. Actuellement, le phénol est généralement produit par le procédé Hock, qui consiste à oxyder l'isopropylbenzène avec le dioxygène de l'air. Un sous-produit important de cette réaction est le propane, qui est également utilisé comme solvant. Par la suite, le phénol est séparé de l'acétone [12].

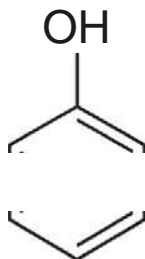


Figure II.1: Structure moléculaire du phénol [12].

II.2. Classification des phénols

La classification des composés phénoliques repose sur deux principes fondamentaux, qui englobent une large gamme de substances. Ces composés sont caractérisés par la présence d'un ou plusieurs noyaux aromatiques, substitués par des groupements hydroxyles et/ou méthoxyles [13]. Bien que la description précédente ait retenu une dizaine de familles de phénols, nous nous sommes liés sur la classification basée sur les deux principes suivants :

II.2.1. Les phénols simples

Le groupe des phénols simples regroupe toutes les molécules qui sont des dérivés hydroxylés du noyau phénolique, avec divers degrés de substitution. Selon cette définition, de nombreux phénols appartiennent à cette catégorie, tels que le phénol lui-même, les chlorophénols, les alkylphénols, les acides hydroxybenzoïques, les nitrophénols, et ainsi de suite [14].

II.2.2. Les polyphénols

D'un point de vue chimique, les polyphénols sont des composés phénoliques de poids moléculaires élevés. Ils sont constitués d'un ou plusieurs cycles benzéniques portant des groupements hydroxyles et d'autres constituants [15]. Les polyphénols forment une vaste catégorie de substances chimiques. Ils sont largement présents dans les plantes sous forme de polyphénols naturels. Ces composés ne sont pas directement impliqués dans un processus métabolique spécifique et sont donc considérés comme des métabolites secondaires. On les retrouve dans diverses sources naturelles, tels que les anthocyanines dans les fruits rouges, les proanthocyanidines dans le chocolat, les acides cafeoylquiniques et feruloylquiniques dans le café, les flavonoïdes dans les agrumes, les catéchines comme l'épigallo-catéchine gallate dans le thé vert, la quercitrine dans les pommes, et bien d'autres [16].

II.3. Propriétés du phénol

II.3.1. Propriétés physico-chimiques

Le phénol sert de base structurelle à une variété de composés organiques synthétiques. À température et pression normales, le phénol se présente sous forme de solide, se manifeste sous la forme de cristaux ou d'aiguilles incolores. Il se présente une appropiée à température ambiante, est hygroscopique et hautement inflammable. Le phénol dégage une caractéristique, à la fois âcre et douceâtre, avec un seuil olfactif de 0,04 ppm, et un goût brûlant prononcé. En présence d'impuretés, d'eau ou de lumière, le phénol peut prendre une teinte rose ou rouge. Il est hautement soluble dans de nombreux solvants organiques courants, tels que l'acétone, l'éthanol, les hydrocarbures aromatiques et l'oxyde de diéthyle [17].

Le phénol possède une faible acidité et, sous sa forme ionisée, il est très réactif à l'oxydation et aux réactions de substitution électrophile. Il peut réagir de manière vigoureuse avec des oxydants puissants. La réaction du phénol avec de nombreuses substances telles que le 1,3-butadiène, le chlorure d'aluminium, le formaldéhyde, le nitrate de sodium, le nitrobenzène, etc., peut être violente. À chaud, la forme liquide du phénol peut attaquer certains métaux (comme l'aluminium, le plomb, le zinc) ainsi que certains plastiques, notamment le polyéthylène [17]. Les propriétés physico-chimiques du phénol sont résumées dans le tableau suivant (Tableau II.1).

Tableau II. 1: Propriétés physicochimiques du phénol [17].

Formule chimique	C ₆ H ₅ OH
Masse molaire	94,14 g.mol ⁻¹

Solubilité dans l'eau (25°C)	87 g.L ⁻¹
Point de fusion	43 °C
Point d'ébullition	181,8 °C
Température d'auto-inflammation	715 °C
Point d'éclair en coupelle fermée	87 °C
Pka (25°C)	9,95

II.3.2. Propriétés oxydantes

Le phénol réagit de manière très réactive avec des oxydants puissants tels que les peroxydes. À une température d'environ 800 °C en présence du zinc, la molécule de phénol subit une réduction pour former du benzène. À des températures élevées, le phénol pur se décompose entièrement en oxyde de carbone, carbone et hydrogène. À chaud, la forme liquide du phénol peut attaquer certains métaux tels que le plomb, le zinc, l'aluminium, ainsi que certains plastiques comme le polyéthylène [18].

II.3.3. Propriétés acido-basiques

En solution, le phénol se comporte comme un acide très faible. Cependant, son acidité est plus prononcée que celle des alcools (le pKa à 25°C pour la paire phénol/phénolate est d'environ 9,9). Le phénol peut libérer un ion hydrogène et l'ion phénolate (ou phénoxyde) se stabilise dans la solution. Lorsque le groupe hydroxyle (-OH) du phénol perd un proton H⁺, la charge négative est délocalisée autour du cycle, soit en position ortho, soit en position para, en fonction de la stabilité de la résonance de l'ion phénolate, comme illustré dans la Figure II.2. L'une des paires d'électrons libres sur l'atome d'oxygène interagit avec les électrons délocalisés du noyau benzénique [19].

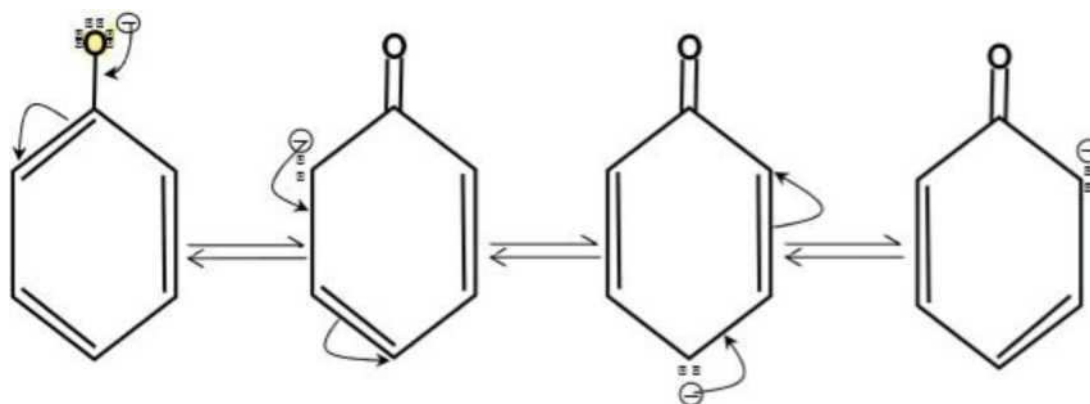


Figure II.2: Stabilité de résonance de l'ion phénolate [19].

II.4. Domaines d'application du phénol

Le phénol est l'un des principaux produits intermédiaires de l'industrie chimique. Environ deux millions de tonnes de phénol sont utilisées chaque année dans la communauté européenne. Il est largement utilisé dans de nombreuses applications, principalement en synthèse organique, notamment pour :

- L'industrie des matières plastiques (phénoplastes, poly-époxydes, polycarbonates) ;
- L'industrie pharmaceutique (produits désinfectants, aspirine, paracétamol, etc.) ;
- Les matières explosives (mélinite à base d'acide picrique) ;
- La fabrication de détergents, pesticides, colorants, etc [20].

II.5. Principales sources d'exposition

II.5.1. Sources naturelles

Le phénol se trouve naturellement dans le bois et les aiguilles de pin, ainsi que dans l'urine des herbivores et le goudron de houille. Sa présence dans l'environnement est également due à la décomposition de divers déchets organiques ainsi qu'au métabolisme humain et animal. De plus, les incendies de forêt peuvent entraîner une augmentation des concentrations naturelles de phénol [21].

II.5.2. Sources anthropiques

Le phénol est produit en tant qu'intermédiaire dans la fabrication d'autres produits chimiques, et il peut être libéré comme sous-produit ou contaminant. Les émissions de moteurs thermiques ainsi que la dégradation photochimique du benzène contribuent également à la présence de phénol dans l'atmosphère. De plus, les usines de cokéfaction et de carbonisation à basse température, ainsi que la combustion du bois et du tabac, sont également des sources d'émission de phénol [21].

II.6. Effets des phénols et leur toxicité

En général, le phénol est utilisé comme intermédiaire dans de nombreux processus de synthèse et de fabrication, et il peut parfois être produit lors de diverses réactions de transformation. Le rejet non traité et non contrôlé de phénol dans l'environnement peut perturber les écosystèmes aquatiques et entraîner des dommages aux ressources précieuses [22].

II.6.1. Effets sur l'environnement

II.6.1.1. Milieu aquatique

En raison de sa densité plus élevée que celle de l'eau, le phénol a tendance à se déposer

au fond. Il se dissout lentement et même à des concentrations réduites, il continue de former des solutions toxiques. En raison de sa forte perfection dans l'eau, le phénol est classé dans la catégorie de risque WGK 2 (Classe de danger pour l'eau) en République fédérale d'Allemagne [23].

II.6.1.2. Atmosphère

Les vapeurs de phénol ont une densité plus élevée que celle de l'air, ce qui signifie qu'elles ont tendance à descendre et à se rassembler près du sol. De plus, ces vapeurs peuvent former des mélanges explosifs lorsqu'elles sont exposées à la chaleur. Le phénol s'oxyde au contact de l'air, et ce processus d'oxydation peut être accéléré par la lumière ou par la présence d'impuretés ayant un effet catalytique [23].

II.6.1.3. Sol

Dans le sol, le phénol subit une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie, ce qui limite son accumulation. L'accumulation du phénol dépend de la présence de minéraux argileux, qui ont une forte affinité avec l'oxyde d'aluminium. Le phénol peut être préjudiciable aux plantes en perturbant leur perméabilité passive et en inhibant leur croissance [23].

II.6.2. Effet sur l'Homme

Les vapeurs et les solutions de phénol sont toxiques et peuvent pénétrer facilement dans l'organisme par contact cutané. L'inhalation de vapeurs de phénol a un effet corrosif sur les voies respiratoires et les poumons. Le contact de la peau et des yeux avec des solutions de phénol entraîne des brûlures sévères, car il agit comme un puissant poison pour le protoplasme. Une exposition prolongée au phénol peut provoquer une paralysie du système nerveux central, ainsi que des dommages aux reins et aux poumons. Cette paralysie peut finalement entraîner la mort. Les symptômes d'une intoxication au phénol comprennent des maux de tête, des bourdonnements d'oreilles, des vertiges, des troubles gastro-intestinaux, des étourdissements, un effondrement, un empoisonnement, une perte de conscience, une respiration irrégulière, des problèmes cardiaques et parfois des convulsions. Selon la littérature, le phénol présente un potentiel tératogène et cancérogène [24].

II.7. Caractérisation du phénol

La caractérisation du phénol, où acide phénique, peut être réalisée à l'aide de différentes techniques analytiques. Voici quelques méthodes couramment utilisées pour caractériser le phénol:

- 1. Spectroscopie UV-Vis:** Cette méthode permet de mesurer l'absorbance du phénol dans la plage des ultraviolets et du visible, ce qui permet de déterminer sa concentration. L'utilisation de dérivés du phénol peut également améliorer la sensibilité de la méthode [25].
- 2. Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC):** L'HPLC est couramment utilisée pour la séparation et la quantification des composés phénoliques présents dans les échantillons. Différentes phases stationnaires et conditions de séparation peuvent être utilisées en fonction des objectifs analytiques.
- 3. Spectroscopie infrarouge (IR):** L'IR permet d'identifier les groupes fonctionnels présents dans le phénol en mesurant les vibrations moléculaires. Cela permet de confirmer la présence du groupe phénolique et d'autres fonctionnalités associées.
- 4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN):** La RMN est une technique puissante pour déterminer la structure moléculaire du phénol. La RMN du proton ($^1\text{H-NMR}$) et la RMN du carbone-13 ($^{13}\text{C-NMR}$) sont couramment utilisées pour caractériser les composés phénoliques.

Chapitre III
Photocatalyse

III. 1. Introduction

La photocatalyse est un processus qui associe la photochimie et la catalyse, requérant à la fois la présence de lumière et d'un catalyseur pour permettre une réaction chimique. Ce qui distingue principalement la réaction photocatalytique de la réaction catalytique classique, c'est que le catalyseur est activé par la lumière plutôt que par la chaleur [26]. La photocatalyse consiste en l'excitation photoélectrique d'un matériau semi-conducteur par absorption de la lumière, suivie d'une réaction avec une molécule adsorbée à sa surface. On peut la définir comme le processus qui accélère la vitesse d'une réaction chimique impliquant des réactifs adsorbés sous l'influence de la lumière, en présence d'une substance appelée photo-catalyseur, qui absorbe un quantum de lumière.

III.2. Les matériaux semi-conducteurs

Selon Herrmann, un semi-conducteur est un matériau solide dont la conductivité électrique σ présente une variation exponentielle en fonction de la température T , conforme à l'équation

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{A}{RT}} \dots\dots\dots (111.01)$$

Avec

σ_0 : facteur pré exponentiel ($S \cdot m^{-1}$)

A : enthalpie de conduction (kJ/mol)

Les propriétés électriques d'un semi-conducteur le placent à la frontière entre un isolant et un conducteur. Les semi-conducteurs sont considérés comme des conducteurs d'électrons, avec une résistivité électrique typiquement comprise entre 10^{-2} et 10^9 Q.cm à température ambiante. Cela les positionne entre les bons conducteurs (10^{-6} Q.cm) et les isolants (10^{14} à 10^{22} Q.cm) [42b]. La résistivité électrique d'un semi-conducteur est donc fortement dépendante de la température. Les matériaux conducteurs peuvent avoir soit des bandes de valence et de conduction qui se chevauchent au niveau énergétique, soit des électrons libres présents en permanence dans leur bande de conduction (Figure III.1). C'est le cas des métaux, qui sont de bons conducteurs électriques.

Dans un cristal non métallique, l'interaction entre l'onde d'un électron (liée à sa longueur d'onde et à son mouvement dans une bande d'énergie) et le champ électrique du réseau cristallin entraîne la formation de bandes d'énergie interdites, également appelées "gap", qui est

inaccessibles aux électrons. Les isolants et les semi-conducteurs possèdent une bande de valence complètement remplie d'électrons et une bande de conduction totalement vide (Figure III.1). Dans le cas d'un isolant, l'écart énergétique (gap) entre les deux bandes est si important (plusieurs eV) qu'en conditions normales, ni un champ électrique ni la température ne peuvent permettre à un électron de passer de la bande de valence à la bande de conduction. Cependant, il existe une tension de claquage (de valeur très élevée) qui, si elle est appliquée, peut contraindre le matériau à permettre la conduction des électrons.

La largeur de la bande d'énergie interdite entre la bande de valence et la bande de conduction détermine quelle longueur d'onde d'un rayonnement lumineux (et donc quelle énergie lumineuse) le semi-conducteur peut absorber(47). Il est nécessaire que $h\nu > E_g$, ce qui signifie que la longueur d'onde λ doit satisfaire la relation $\lambda > hc/E_g$ (où h est la constante de Planck) [27].

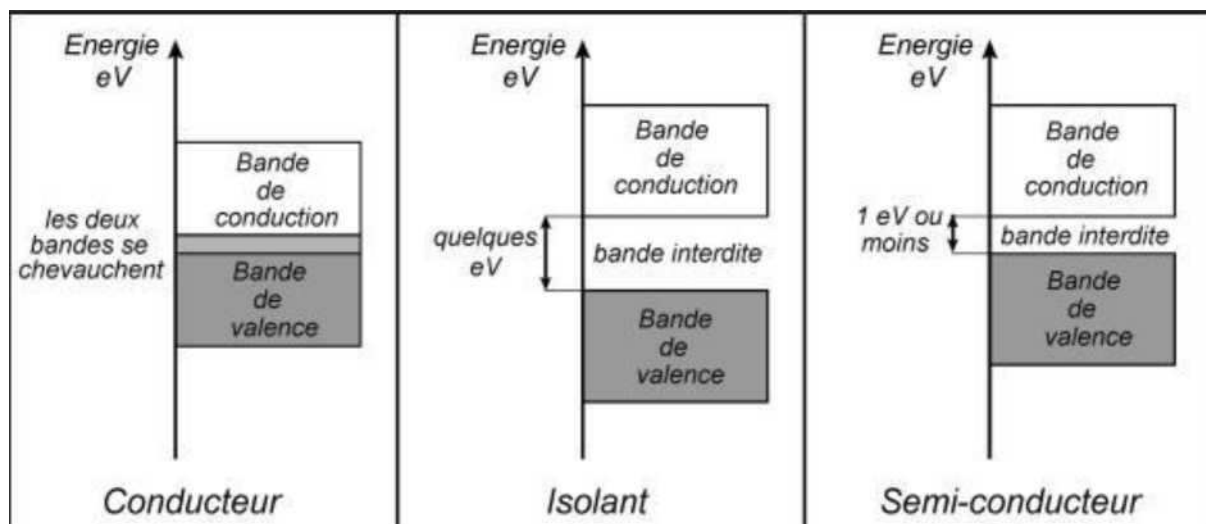


Figure III.1: Configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur, isolant et semi-conducteur.

III.3. Principe de la photocatalyse

Lorsque l'on expose un semi-conducteur à une énergie lumineuse égale ou supérieure à la bande interdite (gap), un électron de la bande de valence peut être promu à la bande de conduction. Ce processus crée une paire électron/trou très réactive, avec un électron dans la bande de conduction et un trou dans la bande de valence. Ces paires peuvent se déplacer vers la surface du matériau où des espèces de la phase liquide peuvent être adsorbées. En fonction des potentiels d'oxydoréduction, les électrons photo-générés peuvent être transférés vers des accepteurs d'électrons tels que l'eau (réactions III.04 ; III.05), tandis que les trous peuvent être

comblés par des donneurs d'électrons. Cependant, seule une partie de ces paires électron/trou sera réellement utilisée pour dégrader les polluants en formant des radicaux libres. Une grande partie de ces espèces se recombinent en libérant leur énergie sous forme de chaleur et/ou de lumière (photons), comme indiqué dans la réaction (III.02) :

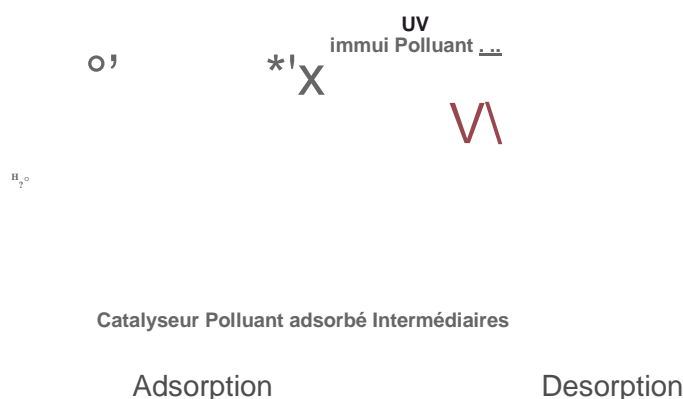
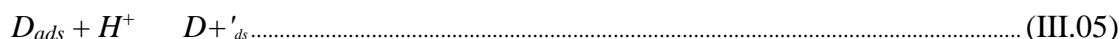
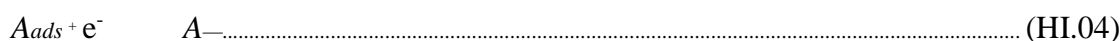
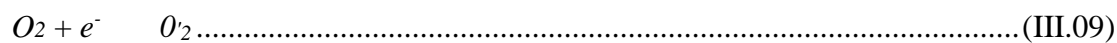
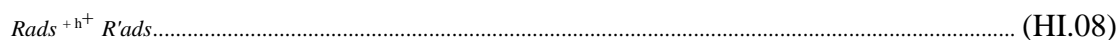
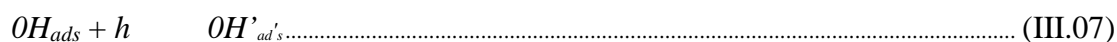
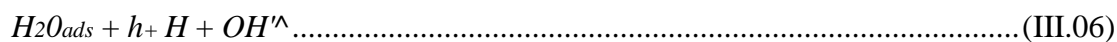


Figure III.2: Schéma global représentant les étapes de la dégradation photo catalytique.

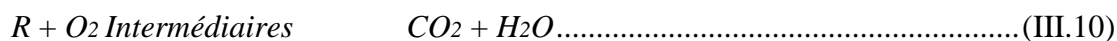
En raison de sa position énergétique, la bande de conduction (BC) de ZnO se situe à un niveau plus bas que le potentiel redox standard du couple ($O_2/O_2^{\cdot-}$). Par conséquent, les électrons présents dans la bande de conduction peuvent réduire l'oxygène (O_2) présent à la surface du catalyseur, formant ainsi le radical anion super oxyde ($O_2^{\cdot-}$) (réaction III.8). Selon le pH du milieu, il est possible d'obtenir le radical hydro-péroxyde (HO_2^{\cdot}).

Le radical hydro-péroxyde (HO_2^{\cdot}) est généralement moins réactif que le radical hydroxyle (HO^{\cdot}) en ce qui concerne les composés organiques. Cependant, ils peuvent réagir entre eux pour former de l'eau oxygénée (H_2O_2) ou le radical hydroxyle (HO^{\cdot}) par des réductions successives.

Les trous générés par la lumière peuvent directement oxyder les molécules adsorbées. Cela peut inclure des molécules de polluants, qu'ils soient organiques ou non, ainsi que des donneurs d'électrons tels que l'eau. Cette réaction conduit à la formation du radical hydroxyle (HO^{\cdot}), qui est un agent très oxydant. Par la suite, les radicaux (HO^{\cdot}) oxydent les molécules de polluants adsorbées. De plus, d'autres espèces radicalaires oxydantes générées participent également aux réactions d'oxydation et peuvent attaquer les molécules de polluants.



En résumé, la réaction globale de la dégradation totale d'un polluant organique, noté R, peut s'écrire :



La photocatalyse est un processus d'oxydo-réduction, il est donc important d'éviter la recombinaison des paires électron/trou. Le piégeage des électrons et/ou des trous contribue à améliorer l'efficacité de la photocatalyse. Le piégeage des trous est réalisé par des donneurs d'électrons tels que les molécules d'eau adsorbées à la surface du photo-catalyseur, tandis que les électrons sont capturés par des accepteurs d'électrons tels que la molécule d'oxygène.

III.4. Types des photo-catalyses

Le procédé photocatalytique peut être classé en deux catégories : la photocatalyse homogène et la photocatalyse hétérogène, en fonction des différences de phases entre le catalyseur et les espèces réactionnelles [28]. En photocatalyse homogène, on utilise une lampe UV puissante pour illuminer de l'eau contaminée en présence de catalyseurs tels que Fe^{3+} , O_3 ou H_2O_2 , et la réaction se produit dans la solution elle-même. En revanche, la photocatalyse hétérogène se réfère à un processus catalytique dans lequel une ou plusieurs étapes de réaction se produisent grâce à la génération de paires électron-trou par la lumière à la surface de matériaux semi-conducteurs solides [29].

III.4.1. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène utilisant le catalyseur semi-conducteur TiO_2 [30]. Le TiO_2 semi-conducteur est couramment utilisé pour déclencher une série de réactions réductrices et oxydatives à sa surface. Cette capacité est principalement attribuée à la présence d'électrons solitaires dans sa couche externe. Lorsqu'une énergie photonique ($h\nu$) égale ou supérieure à l'énergie de l'intervalle de bande du TiO_2 est appliquée à sa surface, généralement 3,2 eV (anatase) ou 3,0 eV (rutile), l'électron solitaire est photo-excité vers la bande de conduction, en l'espace de quelques femto-secondes [31].

La Figure 111.3 représente le mécanisme de formation de paires d'électrons et de trous lorsque la particule TiO₂ est irradiée avec une énergie photonique appropriée (hν). La longueur d'onde de la lumière correspondante est généralement inférieure à 400 nm. L'excitation photonique crée une bande de valence vide, laissant derrière elle une paire électron-trou (e⁻ h⁺) [32]. Les réactions oxydatives-réductives en chaîne qui se produisent à la surface activée par les photons sont postulées comme suit (Éq. III.11-21) :

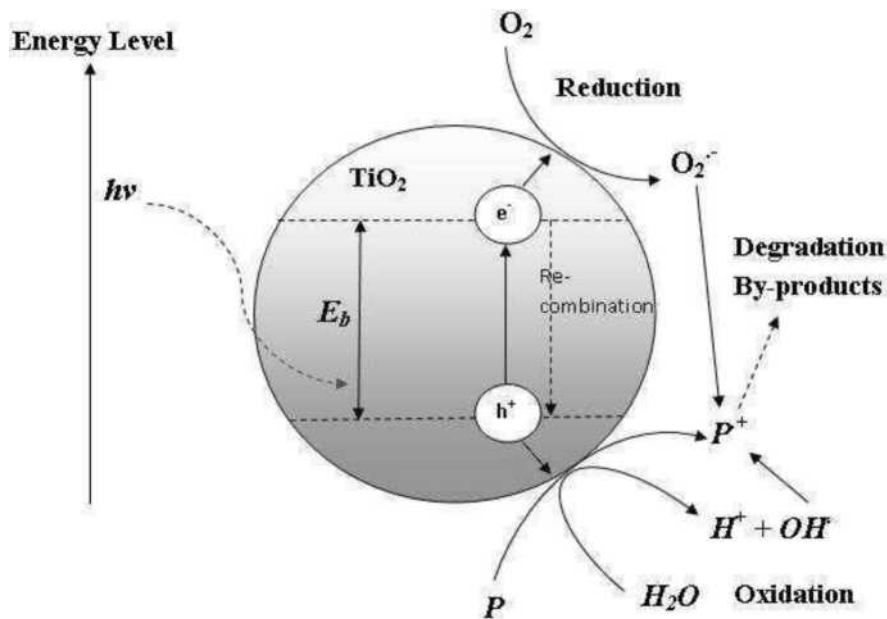
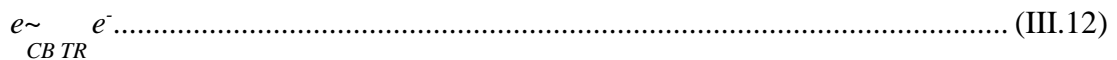


Figure III.3: Mécanisme de formation photo-induit de la paire électron-trou dans une particule de semi-conducteur TiO₂ en présence d'un polluant de l'eau (P).

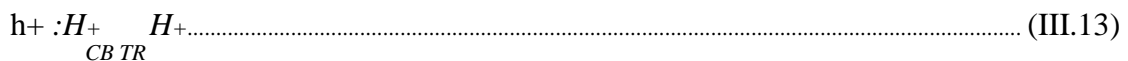
Photo-excitation:



Piégeage par le porteur de charge de e⁻ :



Piégeage par porte-charge de :



Électron - recombinaison par trou :

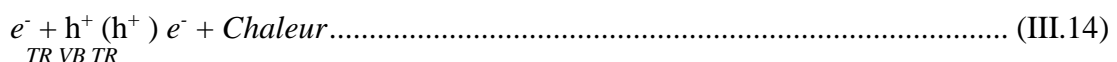


Photo-excite e⁻ balayage:



Oxydation des hydroxyles :



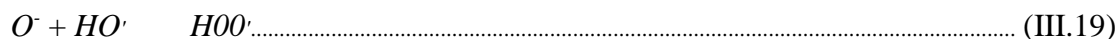
Photo-dégradation par OH. :



Photo-trous direct:



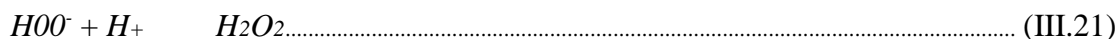
Protonation des superoxydes :



Co-balayage de l'e- :



Formation de H₂O₂ :



Les h⁺_{TR} possèdent un fort pouvoir oxydant (de +1,0 à +3,5 V par rapport à l'ENH), tandis que les e⁻ sont de bons agents réducteurs (de +0,5 à -1,5 V par rapport à l'ENH). Selon les catalyseurs utilisés et les conditions d'oxydation, de nombreuses études mécanistes élémentaires ont été menées sur différents composés organiques substitués tels que le phénol, le chloro-phénol et l'acide oxalique, en ce qui concerne leur dégradation photochimique à la surface du TiO₂ [33]. Les composés aromatiques peuvent subir un hydroxylation par le radical réactif HO\ ce qui entraîne une oxydation/addition successive et éventuellement l'ouverture du cycle aromatique [34].

Lors de ce processus, les intermédiaires formés, principalement des aldéhydes et des acides carboxyliques, subissent une carboxylation accrue, produisant ainsi du dioxyde de carbone et de l'eau. Étant donné que la réaction de photo-catalyse se déroule à la surface activée par les photons du TiO₂, une compréhension des étapes réactionnelles impliquées dans la photo-dégradation des composés organiques est essentielle pour formuler une expression cinétique. Dans le cas de la photo-catalyse hétérogène [35], les composés organiques en phase liquide se dégradent en leurs intermédiaires correspondants et se minéralisent en dioxyde de carbone et en eau si le temps d'irradiation est prolongé (ÉqIII.22) :



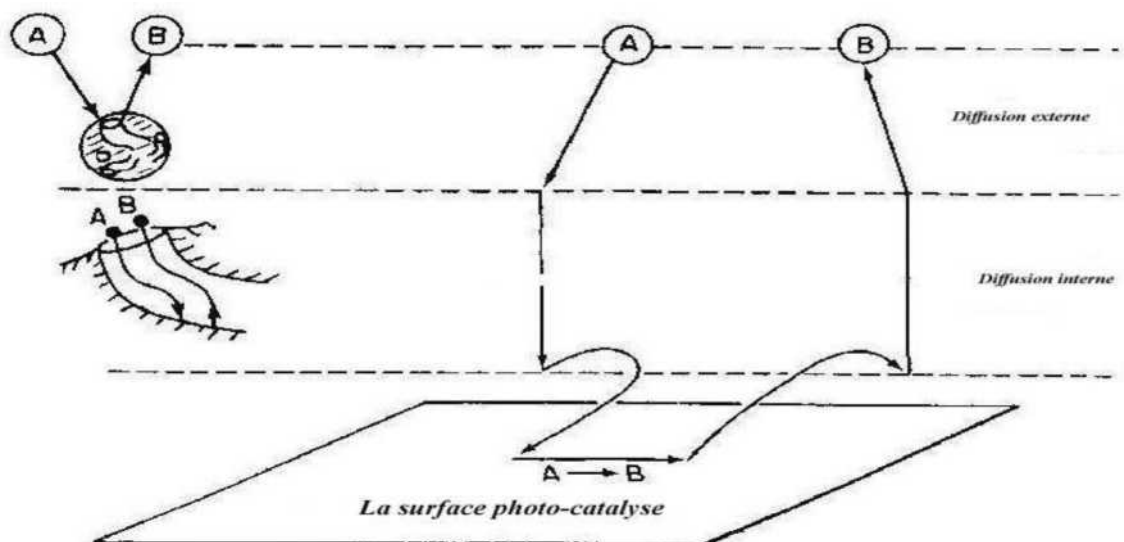


Figure III.4: Étapes de la réaction photo-catalytique hétérogène.

La réaction de photo-catalyse globale, représentée par l'équation III.22, peut être décomposée en cinq étapes indépendantes, comme illustré dans la Figure III.4.

- Les contaminants organiques (p. ex., A) se transfèrent en masse de la phase liquide vers la surface du TiO_2 .
- Les contaminants organiques s'adsorbent sur la surface du TiO_2 activée par les photons, c'est-à-dire que l'activation de la surface par l'énergie des photons se produit simultanément à cette étape.
- Réaction de photo-catalyse pour la phase adsorbée sur la surface du TiO_2 (p. ex., A B).
- Désorption des intermédiaires (p. ex., B) de la surface du TiO_2 .
- Transfert massique du ou des intermédiaires (p. ex., B) de la région d'interface au liquide en vrac.

En ce qui concerne la détermination du taux, le taux global de réaction est déterminé par l'étape la plus lente. Lorsque l'étape de transfert de masse (III.12) est beaucoup plus rapide que l'étape de réaction (III.11), les concentrations des contaminants organiques à proximité des sites actifs sont similaires à celles de la phase liquide en vrac. Dans ce scénario, les étapes de transfert de masse ne limitent pas la vitesse et n'ont pas d'impact sur la vitesse globale de la réaction photocatalytique.

III.4.2. Photocatalyse homogène

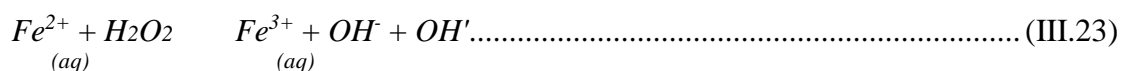
La réaction de Fenton est un processus qui ne nécessite pas d'irradiation lumineuse contrairement à la réaction hétérogène de photocatalyse du TiO_2 , tandis que la photo-Fenton

réagit jusqu'à une longueur d'onde lumineuse de 600 nm. Cette réaction a été initialement identifiée dans les années 1960 et reste l'une des méthodes d'oxydation avancées les plus utilisées en raison de sa capacité à dégrader efficacement de grandes quantités de composés organiques, même dans des conditions hautement salines [36].

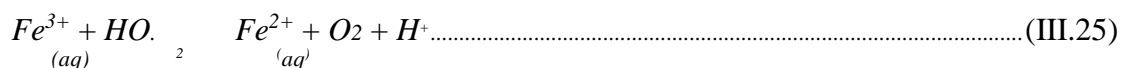
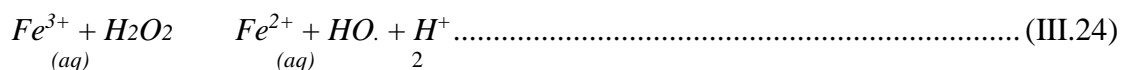
De nombreuses études ont été menées sur la dégradation des polluants de l'eau, tels que le chloro-phénol, les pesticides et les composés phénoliques ou aromatiques, en utilisant le procédé de photo-dégradation de Fenton. Ces études ont porté sur des charges organiques pouvant atteindre 25 g/L. Plusieurs travaux ont examiné en détail les principes fondamentaux et la compréhension de la réaction photo-Fenton. En l'absence d'une source de lumière, le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) se décompose en présence d'ions Fe²⁺ dans la phase aqueuse, ce qui entraîne la formation de radicaux hydroxyles [37]. Lorsqu'une source de lumière est présente, la réaction photo-Fenton est accélérée, ce qui provoque une décomposition rapide du H₂O₂ par les ions ferreux ou ferriques et conduit à la formation de radicaux. Les espèces de fer-hydroxy ou fer solubles sont également présentes dans la réaction [38].

Les complexes peuvent absorber non seulement les rayons UV, mais aussi la lumière visible. Cependant, les espèces oxydantes responsables de la réaction photo-Fenton font toujours l'objet de débats [39]. Les réactions de Fenton et de photo-Fenton peuvent se produire simultanément avec la photo-catalyse de TiO₂ pendant la période d'irradiation UV- Vis, ou bien après la photo-catalyse de TiO₂, ou encore de manière autonome en utilisant le processus photo-Fenton. La réaction de Fenton est considérée comme étant étroitement liée à la phase postérieure [40].

Le mécanisme de la réaction de photo-catalyse du TiO₂ est décrit en détail ici. Le mécanisme de la réaction de Fenton est illustré par Eq III.23 :



Le Fe²⁺ peut être ramené au Fe³⁺ via différents mécanismes :



En présence d'une source de lumière, le taux de photo-Fenton montre une amélioration positive par rapport à l'obscurité. Cette amélioration est principalement attribuable à deux facteurs : la régénération de Fe²⁺ (aq) grâce à l'effet photochimique de la lumière et la génération

simultanée de radicaux HO[•] dans le système. La réversion du Fe²⁺ (aq) au Fe³⁺ (aq) et ensuite au Fe²⁺ (aq) constitue un cycle continu dans la génération d'OH[•], à condition qu'il y ait une quantité substantielle de H₂O₂ dans le système. L'étape de régénération du Fe²⁺ (aq) à partir du Fe³⁺ (aq) est le facteur limitant de vitesse dans le cycle catalytique du fer lorsqu'il y a une faible quantité de fer présente.

La réaction assistée par la lumière mentionnée est communément appelée "réaction de photo-Fenton". Cette réaction peut être déclenchée par des longueurs d'onde d'irradiation allant jusqu'à 600 nm [41]. Il est connu que cette réaction est plus efficace lorsqu'elle est activée par des longueurs d'onde plus longues, car celles-ci sont capables de surmonter les effets de filtrage interne en photo-lysant les complexes de fer ferrique [42]. L'effet de filtre interne se réfère à l'adsorption concurrentielle des photons par d'autres espèces qui absorbent la lumière présente dans l'eau. Bien que le photo-Fenton présente une activité photochimique plus élevée que la photo-catalyse hétérogène, son efficacité dépend fortement de divers paramètres liés à la qualité de l'eau.

Dans la réaction de Fenton [43], la formation de complexes de fer hautement photoactifs est fortement dépendante du pH de l'eau. Il a été rapporté que le pH 2,8 est souvent considéré comme le pH optimal pour la réaction de photo-Fenton. Cela s'explique par le fait qu'à un pH aussi bas, la précipitation ne se produit pas et favorise la présence dominante d'espèces de fer telles que [Fe(OH)]²⁺ dans l'eau.

III.5. Aspect cinétique de la photocatalyse

Le mécanisme réactionnel de la photocatalyse en milieu liquide est caractérisé par deux processus distincts. Tout d'abord, un processus physique permet le transport des espèces réactives jusqu'à l'interface solide/liquide où la transformation aura lieu. Plusieurs études ont décrit la cinétique de ce processus en cinq étapes distinctes [44]:

1. Transfert de réactif (polluant organique) de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
2. Adsorption du réactif sur la surface.
3. Réactions en phase adsorbée.
4. Désorption des produits intermédiaires et/ou finaux.
5. Transfert de ces produits de la surface vers la phase fluide.

Les différentes étapes de la dégradation photocatalytique d'un polluant organique peuvent être représentées de manière globale par la figure (III.5).

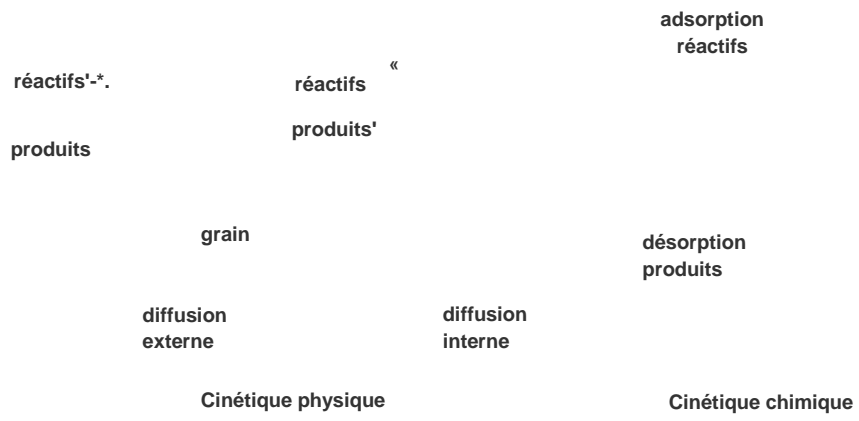


Figure III.5: Étapes d'un procédé catalytique [44].

Chapitre IV
Méthodes, matériels et
caractérisation physico-
chimiques des minerais bruts

IV. 1. Introduction

Les échantillons des minerais bruts étudiés proviennent de plusieurs gisements. La caractérisation physico-chimiques de ces échantillons a été réalisée par des méthodes d'analyses qualitative et quantitative à savoir DRX, FTIR et FRX, UV-Visible, permettant de mieux définir les caractéristiques minéralogiques et chimiques.

Avant de réaliser les analyses nécessaires sur les échantillons sélectionnés, nous avons préalablement préparé les échantillons prélevés pour une meilleure représentativité.

IV. 2. Préparation mécanique des échantillons

Avant d'effectuer une analyse sur un échantillon, il est courant de lui appliquer une préparation mécanique, qui est la partie la plus difficile pour obtenir un échantillon représentatif destinée aux analyses physico-chimiques.

La préparation mécanique consiste à désintégrer la matrice et libérer les constituants du minerai extrait. Pour cela ce minerai doit subir une série d'opération de traitement dont le concassage, le quartage, et broyage.

IV. 2.1. Le Concassage

Le concassage est une opération de réduction des dimensions des morceaux de minerai. Le processus est en général sec ; il se produit par écrasement et trituration des morceaux de minerai.

Le concassage des échantillons étudié est assuré par un concasseur à mâchoire de type Pulverisette de marque FRITSCH et de série 01302 (figure IV.1), réalisé au laboratoire des Mines à l'université de Bejaia, cette étape permet de réduire les dimensions des grains jusqu'à une dimension de 2 mm.

Figure IV.1: Concasseur à mâchoire.

IV. 2.2. Le quartage

Avant cette opération, il est impératif de procéder à une opération d'homogénéisation qui consiste à bien mélanger la matière première afin d'avoir des échantillons représentatifs. Elle consiste à mettre sous forme d'un cercle ou de galette (disque) et de le diviser en quatre parties égales. Deux parties opposées seront gardées comme témoins alors que les deux autres seront utilisées pour l'analyse. Le procédé de quartage obéit à une loi de Richards :

$Q_i > Kd^n$	V.01
$m < Q_i/Kd^n$	IV.02
$m = 2^n$	IV.03

Avec :

Q_i : masse à quarter ; m : masse voulue pour l'analyse ; d : diamètre initiale du grain ; n : nombre de quartage ;

K : coefficient de répartition de la minéralisation ($K=0,1$ pour un minerai hétérogène) [45].

IV. 2.3. Le Broyage

Le broyage est un processus visant à réduire la taille des morceaux concassés en les transformant en particules plus fines, dans le but de les utiliser dans des opérations d'enrichissement. Un broyeur se compose d'une chambre de broyage contenant le matériau à fragmenter, ainsi que de corps broyants de la marque FRITSCH Idar-Oberstein (figure IV.2).

Lorsque on utilise le broyeur vibre, les particules sont fragmentées par des chocs et des forces de cisaillement.

Figure IV.2: Broyeur à disque.

IV. 3. Méthodes d'analyse physico-chimiques

IV. 3.1. La diffraction à rayons X (DRX)

L'utilisation de la diffraction des rayons X permet d'analyser les phases cristallines présentes dans un matériau solide. Cependant, pour obtenir des motifs de diffraction clairement visibles, il est nécessaire que plusieurs mailles cristallines se succèdent. Lorsque le nombre de mailles constituant les cristallites est limité, les raies de diffraction apparaissent plus larges. Cette caractéristique offre la possibilité, dans certaines situations, d'estimer la taille des cristallites.

Figure IV.3: Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires.

Le fonctionnement de la diffraction des rayons X repose sur la réflexion sélective des rayons

X par un cristal, conformément à la loi de Bragg :

$$X = 2 \times d_{hkl} \sin \theta \dots\dots\dots V.04$$

Avec :

X : la longueur d'onde du faisceau incident ($X = 1,5406 \text{ \AA}$) ; d_{hkl} : distance inter-réticulaire entre les plans de diffraction ;

θ : l'angle entre le faisceau incident et les plans de diffraction.

IV.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectrophotométrie infrarouge est une technique d'analyse précieuse utilisée pour déterminer, identifier ou confirmer la structure de produits, qu'ils soient connus ou non. Un spectre infrarouge permet de mettre en évidence de manière simple la présence de certains groupements fonctionnels, et peut servir de carte d'identité spectroscopique pour une molécule ou un matériau.

Lorsqu'un faisceau lumineux rencontre l'interface d'un second milieu avec un indice de réfraction plus élevé, son comportement dépend de l'angle d'incidence. Il peut subir soit une réflexion totale, agissant comme un miroir, soit une réflexion atténuée après avoir partiellement pénétré dans ce milieu sur une distance d'environ une demi-longueur d'onde (soit entre 2 et 10 micromètres dans le cas du moyen infrarouge). L'échantillon absorbe une partie de ces radiations.

Différentes techniques exploitent ce principe et permettent d'observer une variété d'échantillons. On distingue la réflexion spéculaire, la réflexion totale atténuée et la réflexion diffuse. Chaque dispositif est conçu pour privilégier une seule composante de réflexion. Le spectre obtenu nécessite ensuite des corrections à l'aide de logiciels appropriés.

La réflexion totale atténuée est communément appelée ATR (Attenuated Total Réflexion). Le principe de l'ATR est détaillé sur la Figure (IV.4). Les dispositifs ATR fonctionnent en faisant subir au faisceau optique de multiples réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique, tel que le ZnSe, TlBr, AgCl, diamant, qui est transparent dans l'infrarouge et possède un indice de réfraction élevé (noté n_2). Dans la plupart des cas, l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon (noté n_1).

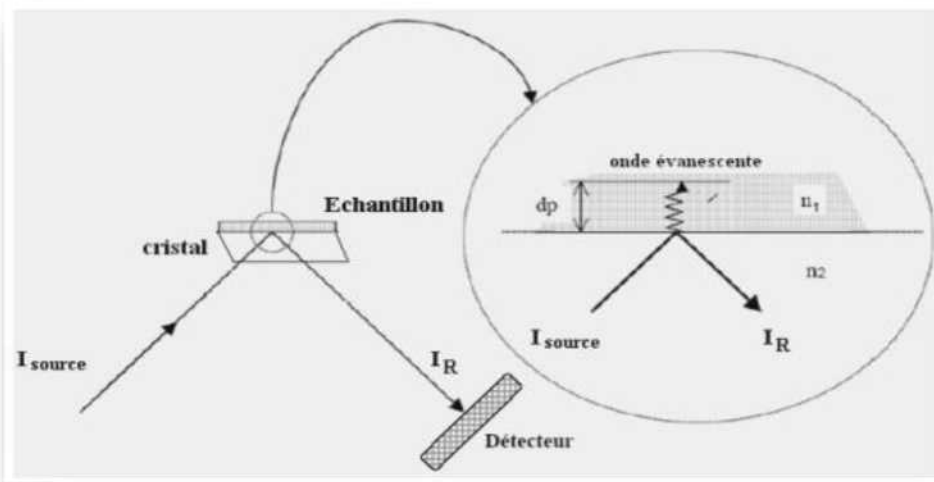


Figure IV.4: Principe de la réflexion totale atténuée (ATR).

IV.3.3. La Fluorescence des rayons X (FRX)

La fluorescence des rayons X (FRX) est une méthode non destructive permettant de quantifier la composition élémentaire des échantillons solides et liquides. Lorsque les atomes d'un échantillon sont exposés à un rayonnement X primaire, ils émettent un rayonnement X secondaire, appelé fluorescence, lorsqu'ils transitent vers des états électroniques plus stables. Cette technique est largement utilisée pour l'analyse des matériaux et la détermination des éléments présents dans un échantillon.

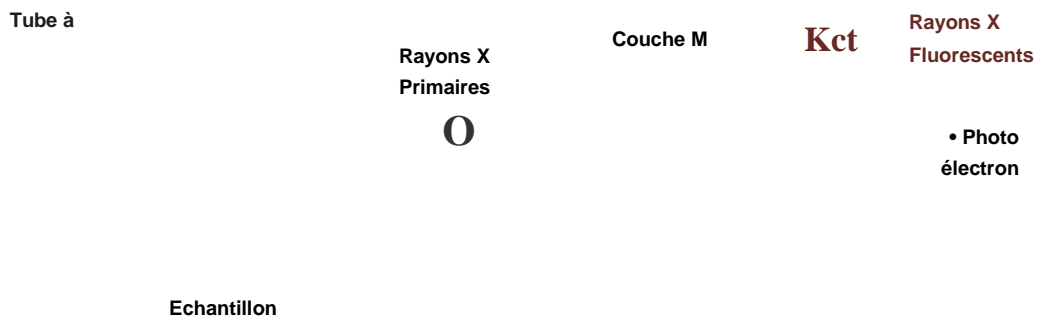


Figure IV.5: Schéma représentant le principe de la FRX.

IV.3.4. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique qui fournit des informations sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser, telles que la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et les tailles des cristallites. Dans certains cas, elle peut également fournir des indications sur l'épaisseur de l'échantillon.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsque la substance absorbe de la lumière dans la gamme de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée perturbe la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie et passent d'un niveau d'énergie bas à un niveau d'énergie plus élevé.

Les mesures de l'absorption optique effectuées à température ambiante sur nos échantillons ont été réalisées par un spectrophotomètre UV- Visible- IR, de marque UV-min 1240 SHIMADZU (figure IV.6)

Figure IV.6: Spectrophotomètre UV- Visible- IR.

IV.4. Résultats des analyses physico-chimiques

IV.4.1. Analyse chimique par la fluorescence X

Les analyses chimiques par spectrométrie de fluorescence des rayons X sont réalisées au niveau du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC). Les caractéristiques de l'équipement sont : Analyse des éléments de Be à U ; Micro-

Chapitre IV Méthodes, matériels et caractérisations physico-chimiques des minerais Bruts

analyse pour analyser des échantillons aussi petits que 500 *pm*; Fonctionnalité de cartographie pour la topographie élémentaire/distribution ; Tube de 30 *p* offre des performances d'éclairage supérieures. La répartition des teneurs chimiques en éléments majeurs et mineurs des échantillons suivants : le minerai de fer de Timezrit, l'Argile, la Calcite, le Kaolin, le minerai de phosphate, le quartz et le minerai du zinc sont rapportées dans les tableaux IV.(1-7)

Tableau IV. 1:Résultats des analyses chimiques du minerai de fer de la mine Timezrit.

No	Élément	Masse (%)	Oxyde	Masse (%)
1	Fe	65,486	Fe ₂ O ₃	43,659
2	Si	5,740	SiO ₂	9,206
3	Al	3,917	AhO ₃	13,620
4	Ca	2,733	CaO	4,570
5	Mn	2,041	MnO	4,401
6	P	0,535	P ₂ O ₅	19,776
7	Autres	0,928	Autres	0,226
9	P.F	18,620	P.F	4,542

Tableau IV. 2: Résultats des analyses chimiques de l'argile.

No	Élément	Masse (%)	Oxyde	Masse (%)
1	C	7,587	CO ₂	27,798
2	Mg	1,027	MgO	1,702
3	Al	8,593	AhO ₃	16,237
4	Si	19,438	SiO ₂	41,584
5	K	1,799	K ₂ O	2,167
6	Ca	2,754	CaO	3,854
7	Fe	3,585	Fe ₂ O ₃	5,125
8	Autres	0.980	Autres	1,465

Tableau IV. 3: Résultats des analyses chimiques de la calcite.

No	Élément	Masse (%)	Oxyde	Masse (%)
1	B	0,278	B ₂ O ₃	0,895
2	C	16,812	CO ₂	61,602
3	Mg	1,346	MgO	2,232
4	Al	0,176	Al ₂ O ₃	0,333
5	Si	0,339	SiO ₂	0,725
6	Ca	24,286	CaO	33,981
7	Autres	0,150	Autres	0,230

Tableau IV. 4: Résultats des analyses chimiques du kaolin.

No	Élément	Masse (%)	Oxyde	Masse (%)
1	C	13,714	CO ₂	50,249
2	Na	0,280	Na ₂ O	0,377
3	Mg	0,540	MgO	0,896
4	Al	2,937	Al ₂ O ₃	5,549
5	Si	6,170	SiO ₂	13,199
6	Ca	19,361	CaO	27,090
7	Fe	0,963	Fe ₂ O ₃	1,376
8	K	0,718	K ₂ O	0,865
9	Autres	0,273	Autres	0,322

Tableau IV. 5: Résultats des analyses chimiques du minerai de phosphate.

No	Élément	Masse (%)	Oxyde	Masse (%)
1	C	3,6	CO ₂	13,203
2	F	3,64	/	/
3	Al	0,871	Al ₂ O ₃	1,646
4	Si	2,69	SiO ₂	5,561
5	P	10,9	P ₂ O ₅	24,934
6	S	1,03	SO ₃	2,561
7	Ca	32,1	CaO	44,875
8	Autres	2,365	Autres	3,352

Tableau IV. 6: Résultats des analyses chimiques du quartz.

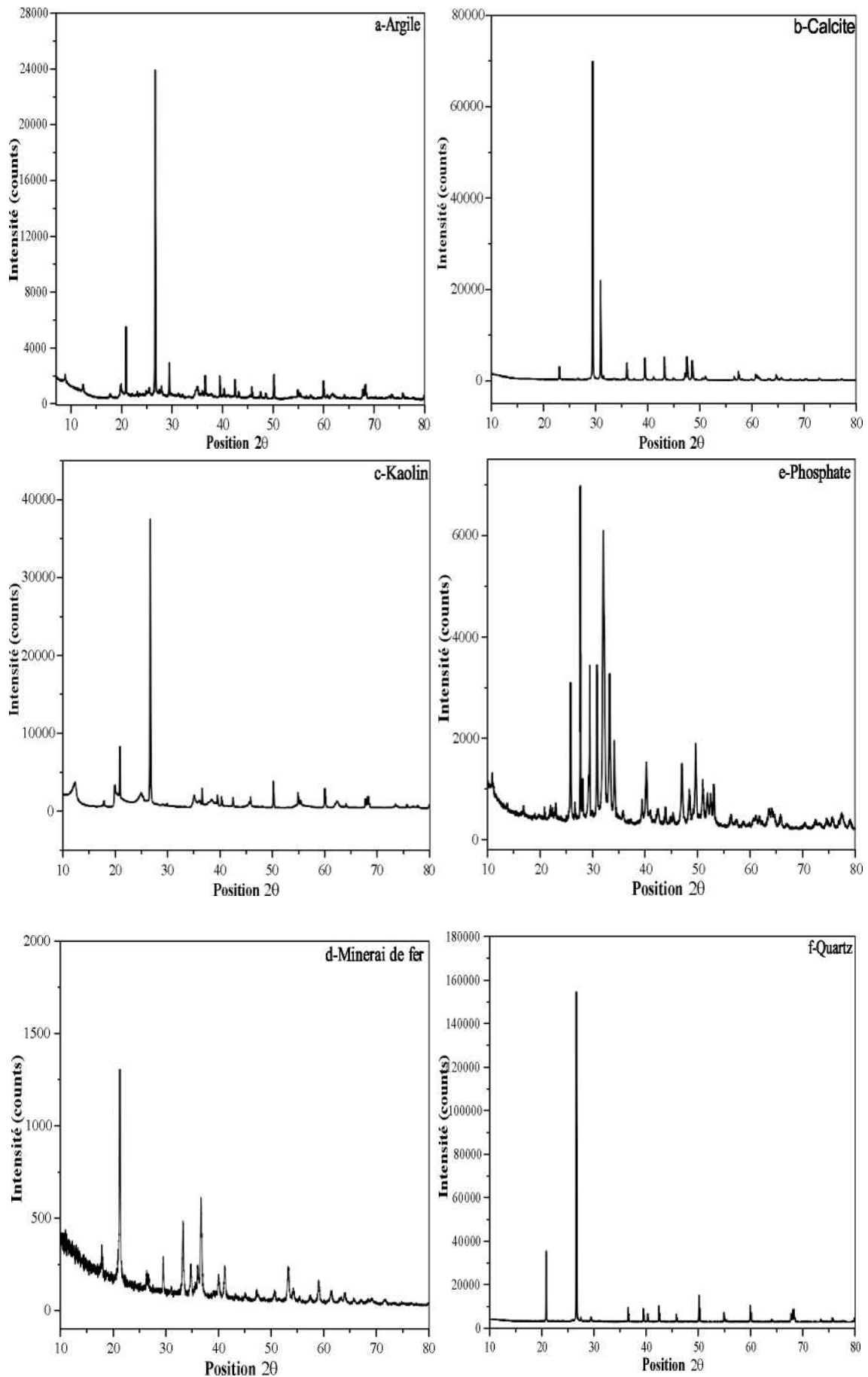
No	Élément	Masse (%)	Oxyde	Masse (%)
1	C	7,2	CO ₂	26,385
2	Mg	0,225	MgO	0,374
3	Al	1,619	AhO ₃	3,06
4	Si	31,188	SiO ₂	66,721
5	K	0,333	K ₂ O	0,401
6	Ca	1,746	CaO	2,444
7	Fe	0,171	Fe ₂ O ₃	0,244
8	Autres	0,263	Autres	0,391

Tableau IV. 7: Résultats des analyses chimiques du minerai de zinc.

No	Élément	Masse (%)	Oxyde	Masse (%)
1	C	3,23	CO ₂	11,833
2	Al	12,6	AhO ₃	23,764
3	Si	20,6	SiO ₂	44,106
4	S	2,41	SO ₃	6,008
5	K	3,55	K ₂ O	4,281
6	Ca	1,54	CaO	2,182
7	Fe	1,47	Fe ₂ O ₃	2,097
8	Zn	2,12	ZnO	2,636
9	Autres	2,206	Autres	2,749

IV.4.2. Analyse par diffraction à rayons X (DRX)

Une méthode non destructive a été utilisée pour évaluer le degré de cristallisation d'un matériau. La cristallographie des sept échantillons étudiés (le minerai de fer de Timezrit, l'argile, la calcite, le kaolin, le minerai de phosphate, le quartz et minerai de zinc) ont été analysées à l'aide d'un diffractomètre de modèle D8 advance A25 de la marque Bruker. Ce diffractomètre est équipé d'un tube à anticathode en cuivre qui produit une longueur d'onde (X) de 1,54060 Å. La tension du générateur a été réglée à 40 kV avec un courant de 25 mA. Les résultats obtenus ont été présentés sous forme des diffractogrammes dans les figures IV.7 (a,b,c,d,e,f).



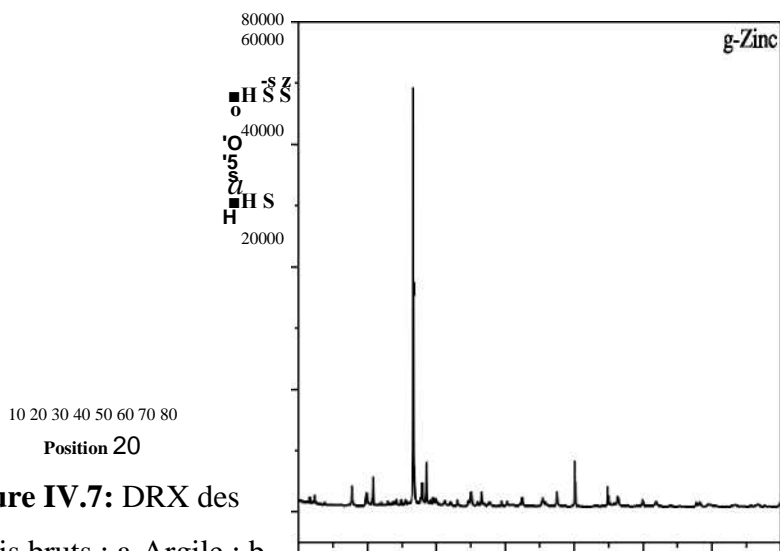


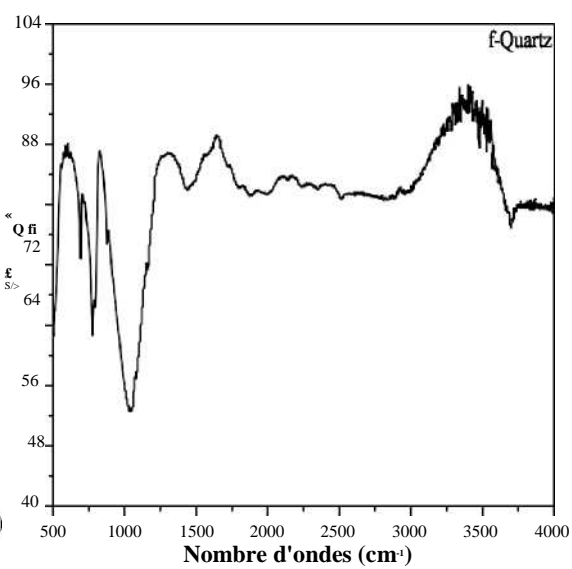
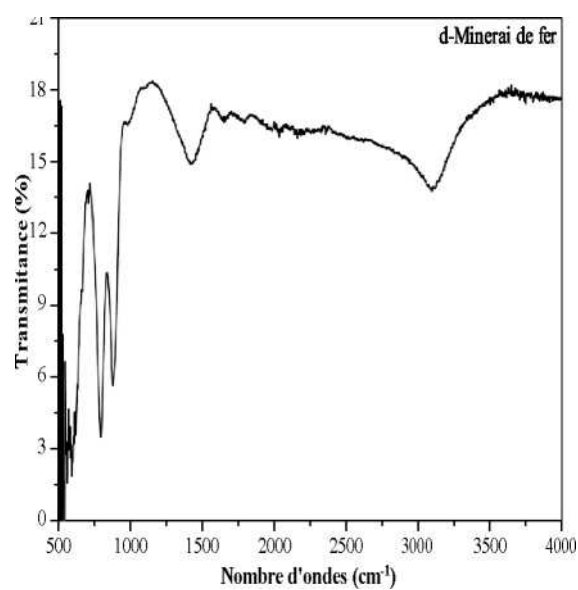
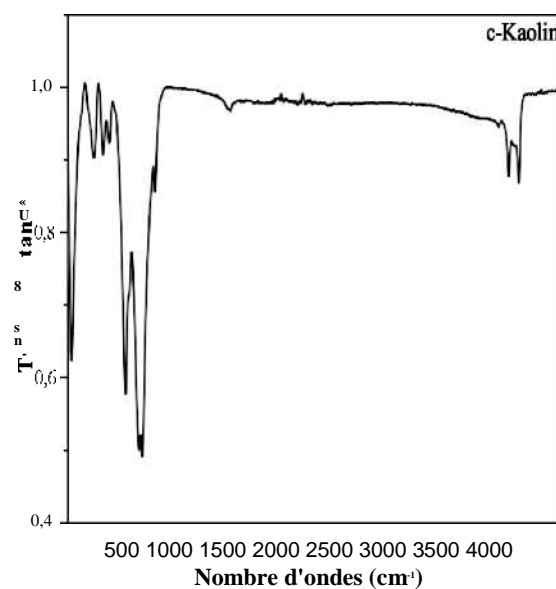
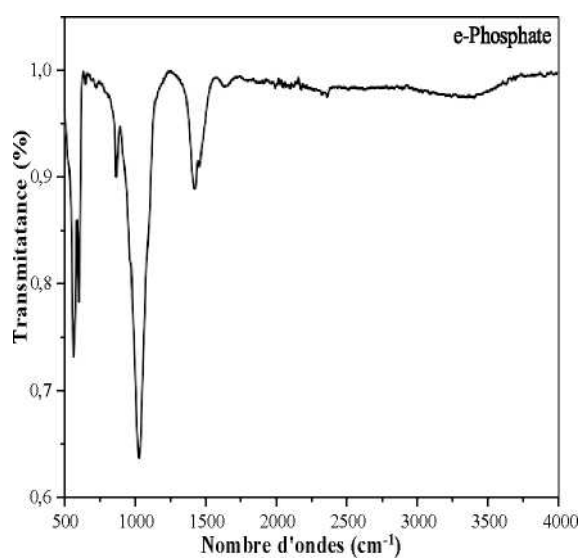
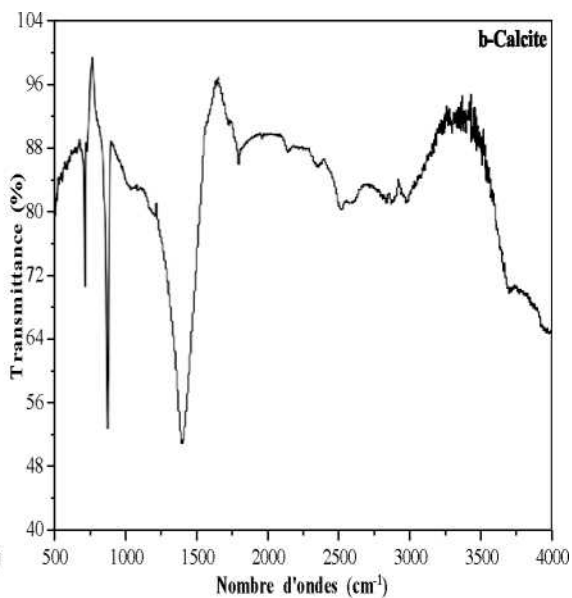
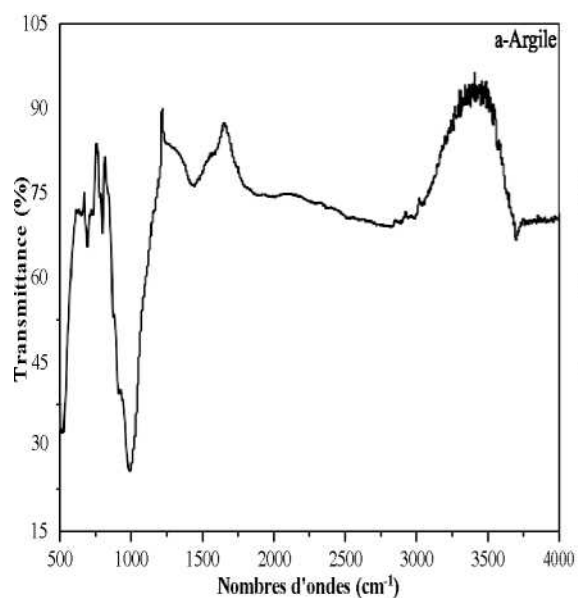
Figure IV.7: DRX des minerais bruts : a-Argile ; b-

Calcite ; c-Kaolin ; d-Mineral de

Phosphate ; e-Mineral de fer ; f-Quartz ; g-Mineral de zinc.

IV.4.3. Analyse par FTIR

Une méthode couramment utilisée pour caractériser les substrats est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Cette méthode, simple et non destructive, permet de mettre en évidence différentes fonctions chimiques. Les résultats des analyses FTIR des sept échantillons étudiés (le minerai de fer de Timezrit, l'argile, la calcite, le kaolin, le minerai de phosphate, le quartz et minerai de zinc), sont illustrés par les spectres présentés dans les figures IV.8 (a, b, c, d, e, f et g).



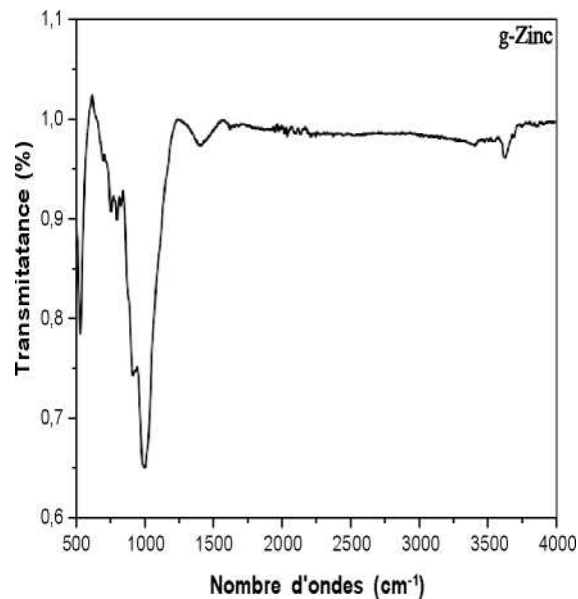


Figure IV.8: Spectre infrarouge des minerais bruts : a-Argile ; b-Calcite ; c-Kaolin ; d-Mineral de Phosphate ; e-Mineral de fer ; f-Quartz ; g-Mineral de zinc.

IV.5. Préparation des mélanges des minerais

Nous avons pris un mélange de chaque minerai suivant : l'argile, la calcite, le kaolin, le minerai de phosphate, quartz et le minerai de zinc avec le minerai de fer, nous avons prélevé 5 g de chaque minerai mélangé avec le minerai de fer de Timezrit avec un rapport massique de 5/5.

La calcination des matériaux sec sont réalisée dans un four à moufle de type SELECT-HORN avec une vitesse de chauffage de 5°Cpar minute, réalisé au laboratoire de Physique à l'université de Bejaia. Le processus de calcination se déroule à différentes températures de 400°C, 500°C et 600 °C pendant une durée de 3heures. Synthèse de 36 nouveaux matériaux M_{ij} ($i=1$ à 6 et $j=1$ à 6), sont regroupés dans le Tableau IV.8. La calcination des échantillons est réalisée comme suite :

Calcination à 400°C (T_i) : calcination à 400°C pendant 3 heures.

Calcination à 500°C (T₂) : calcination à 500°C pendant 3 heures.

Calcination à 600°C (T₃) : calcination à 600°C pendant 3 heures.

Calcination à 400°C-500°C : calcination à 400°C pendant 3 heures puis calcination à 500°C pendant 3 heures.

Calcination à 400°C-500°C -600°C : calcination à 400°C pendant 3 heures ensuite calcination à 500°C pendant 3 heures enfin calcination à 600°C pendant 3 heures.

Tableau IV. 8: Identification des matériaux élaborés.

Calcination (°C)	Brut (1)	400 (2)	500 (3)	600 (4)	400-500 (5)	400-500-600 (6)
Argile-Fer (1)	M11	M12	M13	M14	M15	M16
Calcite-Fer (2)	M21	M22	M23	M24	M25	M26
Kaolin-Fer (3)	M31	M32	M33	M34	M35	M36
Phosphate-Fer (4)	M41	M42	M43	M44	M45	M46
Quartz-Fer (5)	M51	M52	M53	M54	M55	M56
Zinc-Fer (6)	M61	M62	M63	M64	M65	M66

Figure IV.9: Four à moufle de type SELECT-HOR.

IV.6. Description de l'appareillage

Le montage expérimental, illustré dans la figure IV.10, est constitué d'un axe métallique sur lequel est fixé une ampoule qui produit la lumière blanche, un Becher contenant la solution à traiter par la photocatalyse et une plaque d'agitation.

Un volume de 100 ml de la solution de phénol avec une concentration initiale de 100mg/L, est versé dans un bécher de 200 ml auquel nous avons ajouté un catalyseur (les matériaux synthétisés) et un barreau magnétique, le bécher est déposé sur une plaque agitation sous une vitesse de 500 tr/min sans chauffage pendant 2 heures.

Figure IV.10: Montage de la photocatalyse.

Chapitre V

*Essais de dégradation du
phénol par la photocatalyse*

V. 1. Introduction

Les essais de dégradation du phénol par la photocatalyse impliquent la réalisation d'études expérimentales visant à améliorer les conditions de la réaction, notamment la température de calcination, le temps de séjour, ainsi que des évaluations de l'efficacité de dégradation en fonction des paramètres de la réaction. Ces études permettent d'évaluer la pertinence et l'efficacité de la photocatalyse dans la dégradation du phénol.

V. 2. Détermination des quantités de phénol adsorbées sur les matériaux élaborés

Les quantités de phénol adsorbées sur les matériaux élaborés sont déterminées en respectant les conditions opératoires suivantes : les masses des échantillons sont 0,2 g, la concentration initiale de la solution est de 100 mg/L, le temps de séjour est de 2 heures. Les essais sont réalisés en utilisant les matériaux élaborés M_{ij} ($i=1$ à 6 et $j=1$ à 6).

V. 2.1. L'argile-minerai de fer

Les histogrammes présentés dans la figure V.1, montrent que le rendement d'adsorption du phénol sur les matériaux Argile-Fe sont évolués par rapport à l'état brut.

Comparaison à l'état brut, le rendement d'adsorption du phénol augmente avec l'augmentation de la température de calcination. Cela suggère que des conditions spécifiques, souvent liées à la modification de la composition ou des propriétés de l'argile, comme la formation des nouveaux sites d'adsorption, ces modifications favorisent l'adsorption du phénol.

En revanche, les rendements d'adsorption des matériaux M_{15} et M_{16} ont considérablement diminué par rapport au rendement d'adsorption du matériau M_{11} . Cela indique que la combinaison de certaines conditions, probablement différentes de celles observées dans les autres états, qui a eu un effet négatif sur le rendement d'adsorption.

Les résultats montrent que le meilleur rendement d'adsorption du phénol sur les matériaux Argile-Fer a été obtenu avec le matériau M_{14} .

Figure V.1: Les quantités adsorbées du phénol sur les matériaux argile-fer.

V. 2.2. La calcite-minerai de fer

La figure V.2 montre que le meilleur rendement d'adsorption du phénol sur les matériaux Calcite-Fe est observé dans l'utilisation du matériau M₂₃. Cependant, les rendements d'adsorption du phénol sur les matériaux M₂₄, M₂₅ et M₂₆ sont faible. Il semble que le rendement l'adsorption du phénol sur le matériau M₂₃ présente le meilleur rendement par rapport à l'utilisation des matériaux M₂₁ et M₂₂. Cette variation du rendement peut s'expliquer par le fait que la température de calcination plus élevée influe négativement sur la capacité d'adsorption.

Figure V.2: Les quantités adsorbées du phénol sur les matériaux calcite-fer.

V. 2.3. Le kaolin-minerai de fer

D'après les résultats groupés dans la figure V.3, plusieurs observations peuvent être faites concernant le rendement d'adsorption du phénol sur les matériaux Kaolin-Fer.

Le meilleur rendement d'adsorption du phénol est observé dans l'utilisation du matériau M₃₁ (le brut), Cela suggère que le mélange des deux matériaux bruts a favorisé une adsorption efficace du phénol.

Cependant, l'utilisation des matériaux calcinés, présente une réduction significative du rendement d'adsorption du phénol. Cela peut indiquer que la calcination des matériaux Kaolin-Fer minimise la formation des sites d'adsorption, qui diminué l'efficacité de l'adsorption du phénol.

20
18 -
16
14
12
10
0°
8
6
4
2
0

Échantillon Échantillon

Figure V. 3: Les quantités adsorbées du phénol sur les matériaux kaolin-fer.

V. 2.4. Le minerai phosphate-minerai de fer

Le meilleur rendement d'adsorption du phénol sur les matériaux Phosphate-Fer est observé dans l'utilisation du matériau M₄₄ (figure V.4). Cependant, les rendements d'adsorption du phénol sur les autres matériaux diminuent et un rendement faible dans l'utilisation des matériaux M₄₅ et M₄₆. Il semble que l'état M₄₄ présente le meilleur rendement. Cette variation du rendement peut s'expliquer par le fait que la température de calcination élevée influe négativement sur le rendement d'adsorption.

Figure V.4: Les quantités adsorbées du phénol sur les matériaux phosphate-fer.

V. 2.5. Le quartz-minerai de fer

On observe que le meilleur rendement d'adsorption du phénol est enregistré dans l'utilisation du matériau M₅₂, on constate que les rendements d'adsorption du phénol sur les autres matériaux diminuent par rapport au matériau M₅₂, un rendement d'adsorption faible dans l'utilisation du matériau M₅₃.

Figure V.5: Les quantités adsorbées du phénol sur les matériaux quartz-fer.

V.2.6. Le minerai de zinc-minerai de fer

La figure V.6 montre que le meilleur rendement d'adsorption du phénol sur les matériaux minerai de zinc-minerai de fer est observé dans l'utilisation du matériau M₆₃, l'utilisation des matériaux M₆₄ et M₆₅ sont enregistré un rendement d'adsorption faible par rapport aux reste des matériaux.

Figure V.6: Les quantités adsorbées du phénol sur les matériaux zinc-fer.

V.3. Essais de dégradation du phénol par les matériaux élaborés

Les essais de la photocatalyse des eaux contaminées par le phénol sont effectuée avec les conditions opératoires suivantes : la masse des échantillons $m=0,2$ g, la concentration initiale de la solution est de 100mg/L avec un temps de séjour de 2 heures, les essais sont réalisés avec les matériaux élaborés M_{ij} ($i=1$ à 6 et $j=1$ à 6).

V.3.1. L'argile-minerai de fer

On a observé que le meilleur rendement de dégradation du phénol dans l'utilisation des matériaux Argile-Fer est enregistré dans l'utilisation du matériau M_{16} avec un rendement de 11,13%. Par contre, on a constaté une diminution du rendement de dégradation dans l'utilisation des matériaux M_{12} et M_{13} qui sont 0,99 et 0,53 % respectivement. Cette réduction s'explique par l'influence de la température de calcination sur les matériaux synthétisés.

De plus, on a observé que le rendement de dégradation du phénol augmente avec l'augmentation de nombre de palier de calcination, ce qu'on a constaté dans la comparaison des rendements de dégradation du phénol dans l'utilisation des matériaux M_{13} (0,53%) et M_{15} (5,93%) et le même cas pour les matériaux M_{14} (4,59%) et M_{16} (11,13%).

Figure V.7: Rendement de dégradation du phénol par les différents matériaux élaborés (L'argile-fer).

V.3.2. La calcite-minerai de fer

On a observé une diminution des rendements de dégradation du phénol dans l'utilisation des matériaux Calcite-Fer par rapport à l'état brut (matériau M₂₁) qui a enregistré un meilleur rendement de 11,99%. Cette diminution du rendement peut s'expliquer par le fait que la température de calcination influée négativement sur la synthèse des catalyseurs.

Figure V.8: Rendement de dégradation du phénol par les différents matériaux élaborés (la Calcite-fer).

V.3.3. Le kaolin-minerai de fer

La figure V.9 montre que le rendement de dégradation du phénol dans l'utilisation du matériau brut a enregistré un rendement faible qui est 1,73%, par contre l'utilisation des matériaux calcinés sont enregistrés des rendements élevés sauf l'utilisation du matériau M₃₂ a donné un rendement très faible (0,66%). Le meilleur rendement de dégradation du phénol dans l'utilisation des matériaux Kaolin-Fer a enregistré dans l'utilisation du matériau M₃₄ avec un rendement de 9,19%, on a observé une diminution du rendement de dégradation du phénol dans l'utilisation du matériau synthétisé avec trois paliers de température de calcination (matériau M₃₆) par rapport à un seul palier (matériau M₃₄).

Figure V. 9: Rendement de dégradation du phénol par les différents matériaux élaborés (le Kaolin-fer).

V.3.4. Le minerai de phosphate-minerai de fer

D'après la figure V.10, le rendement de dégradation du phénol dans l'utilisation du matériau phosphate-fer brut à enregistré un rendement très faible qui est 0,3%. Cependant, on a constaté que les rendements de dégradation du phénol augmentent avec l'augmentation de la température de calcination jusqu'à avoir une température optimale M₄₃, les rendements enregistré dans l'utilisation des matériaux M₄₂ et M₄₃ sont respectivement 21,66% et 27,79%. Ce qu'explique que la température de calcination des matériaux phosphate-fer favorise une meilleure dégradation du phénol. En revanche, l'utilisation du matériau M₄₄ ainsi que les matériaux synthétisés avec deux et trois palier de température de calcination (les matériaux M₄₅ et M₄₆) sont enregistrés des rendements faibles. Dans l'ensemble, nous pouvons conclure que M₄₃ présente le meilleur rendement parmi les différentes conditions testées.

Figure V.10: Rendement de dégradation du phénol par les différents matériaux élaborés (Phosphate-fer).

V.3.5. Le quartz-minerai de fer

La figure V.11 montre que le meilleur rendement de dégradation du phénol dans l'utilisation des matériaux quartz-fer a enregistré dans le matériau brut avec un rendement de 18,13%.

Figure V.11: Rendement de dégradation du phénol par les différents des matériaux élaborés (Quartz-fer).

Cependant, les matériaux préparés par calcination avec les températures 400 et 500 °C (M₄₂ et M₄₃), ont enregistrés des réductions significatives du rendement de dégradation du phénol par

rapport au matériau brut, les rendements sont respectivement de 2,13 % et 1,66 %. En revanche, le matériau préparé avec la température de calcination 600°C et aussi les matériaux préparés avec les températures de calcination de deux paliers (400-500)°C et de trois paliers (400-500-600) °C sont enregistrés des rendements faibles.

V.3.6. Le minerai de zinc-minerai de fer

La figure V.12 montre que la dégradation du phénol dans l'utilisation des matériaux Zinc-fer a enregistré des rendements très faibles dans le matériau brut, ainsi que les matériaux préparés M₆₃, M₆₄, M₆₅ et M₆₆, les rendements sont respectivement 3,26%, 3,13%, 2,39%, 3,59% et 6,19%. Cependant, on a observé que le meilleur rendement de dégradation du phénol (25,73 %) est enregistré dans l'utilisation du matériau calciné M₆₂ avec la température 400 °C.

Figure V.12: Rendement de dégradation du phénol par les différents matériaux élaborés (Zinc-fer).

V.4. Cinétique de dégradation du phénol

Le suivi des cinétiques de dégradation du phénol sur les meilleurs matériaux élaborés (M₁₆, M₂₁, M₃₄, M₄₃, M₅₁ et M₆₂) sont réalisés avec les conditions opératoires suivantes : la concentration initiale du phénol est 100 mg/L, la masse de catalyseur est 0,2 g.

V.4.1. L'argile-minerai de fer

La figure V.13 montre une diminution importante de la concentration du phénol passe de 100 mg/l à 95 mg/l pendant les 40 premières minutes, ensuite une légère diminution jusqu'à 93 mg/l entre 40 et 100 min, enfin la concentration diminue jusqu'à 92 mg/l dans le temps 100 min et reste constante entre 100-120min. on a observé aussi une augmentation importante du

rendement de dégradation du phénol allant de 0 à 5 % pendant les 40 premières minutes, ensuite une légère augmentation de 6,5 % entre 40 et 100 min, enfin elle augmente jusqu'à 8 % entre 100 et 120 min après le rendement reste constant.

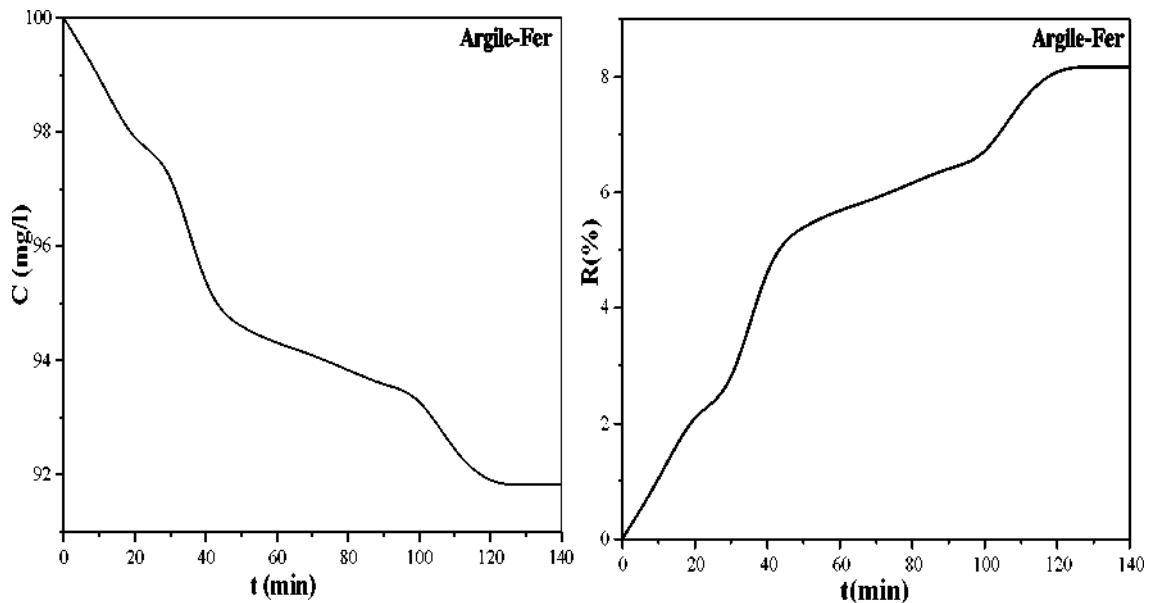


Figure V.13: Évolution de la concentration et du rendement en fonction du temps (l'argile-fer).

V.4.2. La calcite-minerai de fer

Dans la figure V.14 on a observé une diminution importante de la concentration du phénol passe de 100 mg/l à 86 mg/l pendant les 40 premières minutes, ensuite on a observé une légère diminution jusqu'à 80 mg/l entre 40 et 120 min, puis la concentration reste constante. On a constaté aussi une augmentation importante du rendement de dégradation du phénol allant de 0 jusqu'à 13 % pendant les 40 premières minutes, ensuite une légère augmentation jusqu'à 19,7 % observé entre 40 et 120 min puis le rendement reste constante.

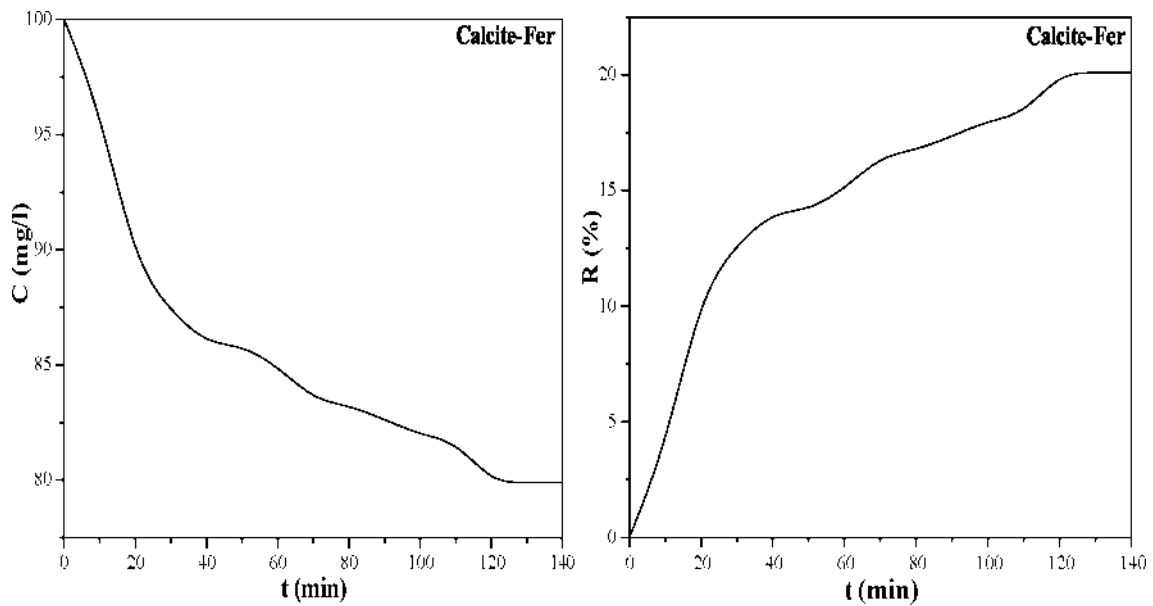


Figure V.14: Évolution de la concentration et du rendement en fonction du temps (calcite-fer).

V.4.3. Le kaolin-minerai de fer

Les résultats de la cinétique illustrée dans la figure V.15 montre une diminution importante de la concentration variée de 100 mg/l à 91,5 mg/l pendant les 30 premières minutes, ensuite on observe une légère diminution de la concentration du phénol qui atteint 90mg/l entre 30 et 120 min, puis va stabiliser. On constate aussi une augmentation importante du rendement allant de 0 à 8,5% pendant les 30 premières minutes, ensuite une légère augmentation et stabilisation à 10,2% entre 30 et 120 min.

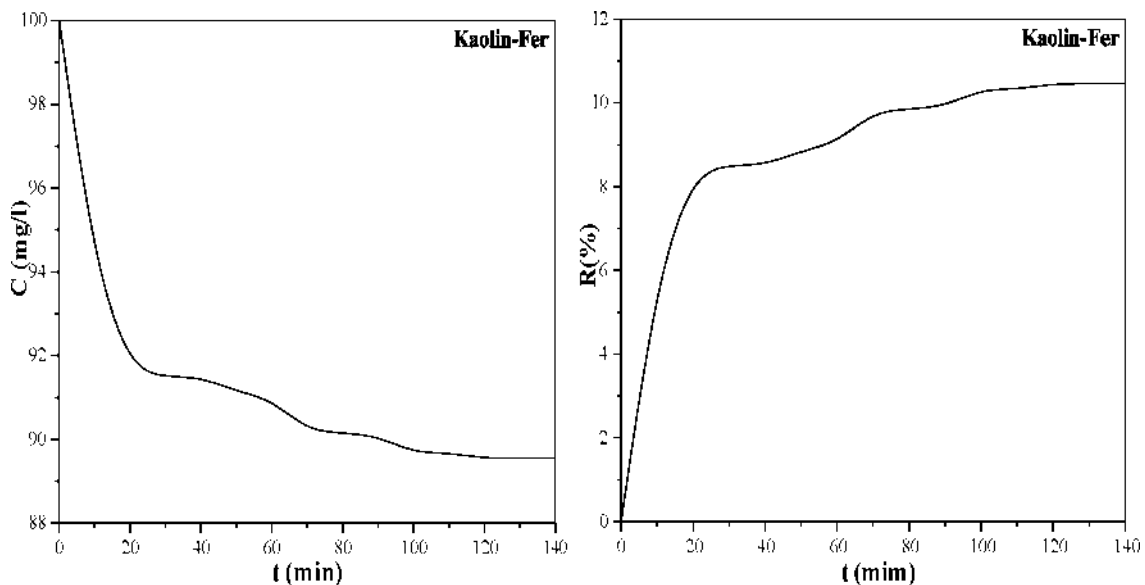


Figure V.15: Évolution de la concentration et du rendement en fonction du temps pour (kaolin-fer).

V.4.4. Le minerai de phosphate-minerai de fer

Dans la figure V.16 on observe une diminution importante de la concentration allant de 100 jusqu'à 91 mg/l pendant les 30 premières minutes, ensuite on voit une légère diminution jusqu'à 89 mg/l entre 30 et 100 min, enfin elle diminue jusqu'à 86,2mg/l entre 100 et 120 min, puis la concentration reste constante. On observe aussi une augmentation importante du rendement allant de 0 à 8,8 % pendant les 30 premières minutes, ensuite on voit une légère augmentation atteint 10,6 % entre 30 et 100 min, enfin elle augmente et stabilise à 13,5% dans les temps 100-120min.

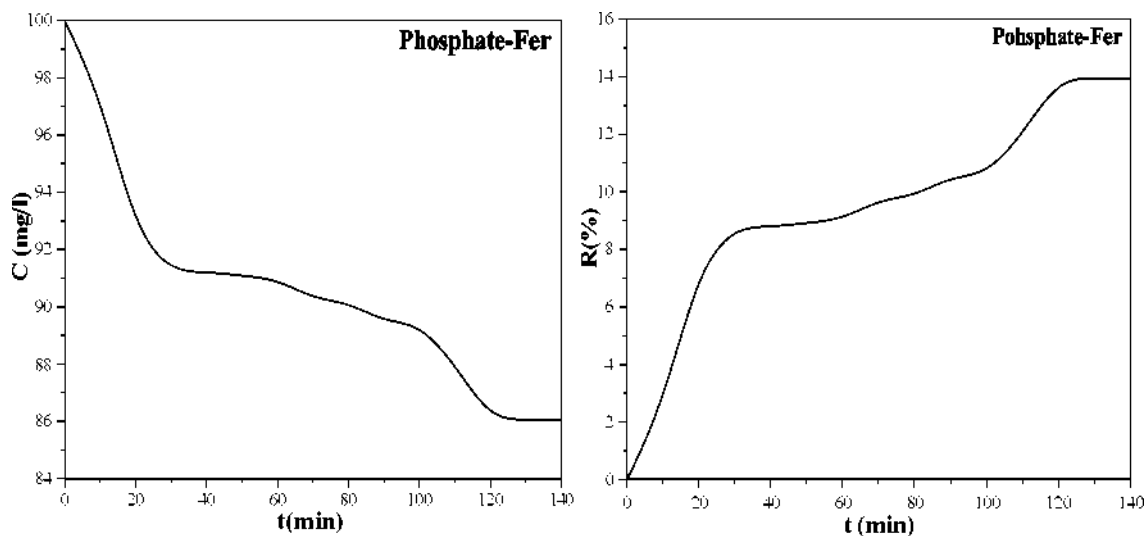


Figure V.16: Évolution de la concentration et du rendement en fonction du temps (phosphate-fer).

V.4.5. Le quartz-minerai de fer

La figure V.17 montre une diminution importante de la concentration variée de 100 jusqu'à 93 mg/l pendant les 40 premières minutes, ensuite une légère diminution observée à la concentration 90,8 mg/l entre les temps 40 et 120 min, enfin la concentration reste constante. Une augmentation importante du rendement constaté entre de 0 et 7 % pendant les 40 premières minutes, ensuite une légère augmentation et stabilisation atteint le rendement 9,1 % entre les temps 40 et 120 min.

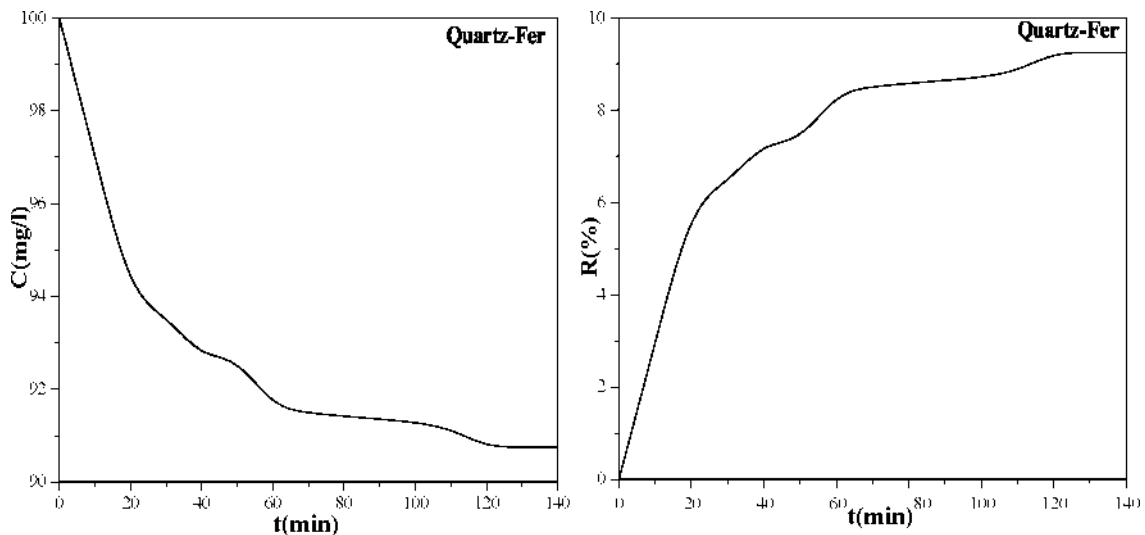


Figure V.17: Évolution de la concentration et du rendement en fonction du temps (Quartz-fer).

V.4.6. Le minerai de zinc-minerai de fer

L'étude de la cinétique de dégradation du phénol observé dans la figure V.18, montre une diminution importante de la concentration qui passe de 100 à 92 mg/l pendant les 20 premières minutes, ensuite une légère diminution remarquable entre 20 et 100 min (87,4 mg/l), une diminution de la concentration et stabilisation à 84 mg/l entre les temps 100 et 120 min. On observe une augmentation importante du rendement allant de 0 à 8% pendant les 20 premières minutes, ensuite une légère augmentation atteint 12,6% entre les temps 20 et 100 minutes, enfin elle augmentation et stabilisation observé entre 100 et 120 min (16%).

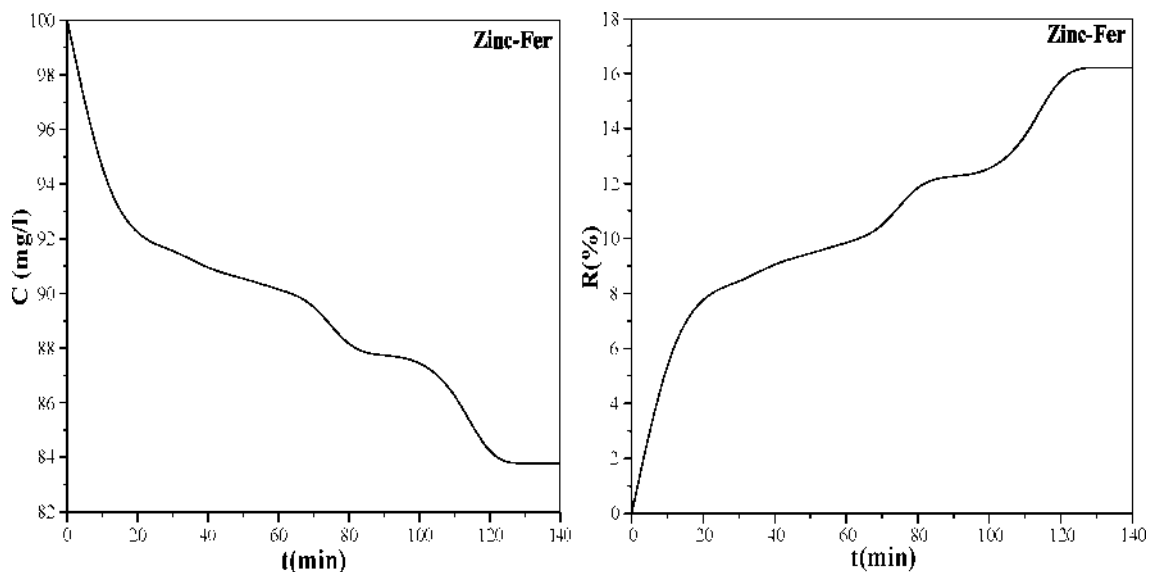


Figure V.18: Évolution de la concentration et du rendement en fonction du temps (zinc-fer).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette étude portant sur deux volets : (1) caractérisation physico-chimiques et minéralogique du minerai de fer issu de la mine de Timezrit (Bejaia) ainsi que d'autres minerais (minerai de Phosphate, Quartz, Kaolin, Argile, minerai de Zinc, Calcite) et ensuite la préparation des catalyseurs par calcination à partir des mélanges du minerai de fer et les autres minerais avec une ration 5g/5g, (2) d'autre part l'utilisation des matériaux synthétisés dans la dégradation du phénol en solution aqueuse.

L'analyse par la fluorescence X permet de déterminer la composition chimique du minerai de fer de Timezrit, ainsi que les d'autres minerais tels que l'argile, le quartz, la calcite, le kaolin, le phosphate et le zinc. Cette méthode permet également de présenter la répartition des teneurs chimiques de ces minerais.

L'analyse par diffraction des rayons X a révélé que le minerai de fer de Timezrit et les autres minerais (l'argile, le quartz, la calcite, le kaolin, le minerai de phosphate et le minerai de zinc), présentent des structures cristallines.

Les échantillons ont été soumis aux différents traitements thermiques, notamment des recuits à des températures 400°C, 500°C et 600 °C, ainsi qu'à des recuits en série à des températures de 400°C -500 °C et 400-500-600 °C. Ces traitements thermiques ont été effectués avec un temps de 3 heures.

Les essais de la photocatalyse utilisant par les différents matériaux synthétisés sur le rendement de dégradation du phénol ont été réalisés avec les conditions opératoires suivantes : une masse d'échantillons de 0,2 g et une concentration initiale de la solution du phénol de 100 mg/l et le temps de séjours de 2 heures, ces conditions nous permettant de déterminer un meilleur catalyseur de la dégradation du phénol qui est le minerai de phosphate-minerai de fer calciné à température 500°C.

La photocatalyse présente également une grande efficacité dans la dégradation du phénol. Les catalyseurs utilisés ont une activité élevée et peuvent dégrader rapidement le phénol en présence de la lumière blanche. De plus, la photocatalyse peut être réalisée dans des conditions douces, ce qui permet d'économiser de l'énergie par rapport à d'autres méthodes de traitement. Grâce à cette étude, nous avons pu déterminer les températures de calcination optimales pour obtenir un meilleur rendement de dégradation du phénol.

Référence Bibliographiques

- [1] <https://www.monde-diplomatique.fr/1965/10/A/26894>
- [2] Bonnard N, Brondeau M T, Jargot D, Lofon D, Miraval S, Schneider O, 2011. Fiche toxicologique du phénol. Institut National de Recherche et de Sécurité France.
- [3] H. Zeghioud, N. Khellaf, H. Djelal, A. Amrane, and M. Bouhelassa, "Photocatalytic Reactors Dedicated to the Degradation of Hazardous Organic Pollutants: Kinetics, Mechanistic Aspects, and Design - A Review", Chemical Engineering Communications, 1415-1431, 2016.
- [4] Rout, M., et Parida, C. K. (2007). Optimization of blasting parameters in opencast mines. Thèse de Doctorat, 79 p.
- [5] Ministère de l'industrie et des mines. Direction générale des mines. (2015). Potentiel minéral de l'Algérie, (Algérie), pp. 19.
- [6] IDRES A et al. 2005. Possibilité d'une nouvelle technologie de traitement des minerais de fer de l'Ouenza par radiométrie, Journal de Physique, éd. EDP sciences, France.
- [7] BELKACEMI.M, BOUKETAB.H « Etude comparative des minerais de Fer du gisement de Timezrit et Adrar Gueldamane de la région de Béjaia » UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJE-BOUIRA.2020/2021.
- [8] Cornell, R.M. and Schwertmann, U, 1996. The Iron Oxides. WILEY-VCH, Weinheim, 664 pp.
- [9] Cornell, P.M. and Schwertmann, U. (1996) The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses. 2nd Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 703.
- [10] BUBENICEK L et al. 2017. « FER - Minerais de fer », Encyclopédie Universalise
- [11] <https://www.delcampe.net>
- [12] INERIS, « Phénol Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques », Institut National de l'Environnement Industriel et des risques INERIS-DRC01-25590-01DR021. N°2-1 (2005) 1-47.
- [13] B. Charriere, « Les composés phénoliques marqueurs de la matière organique terrestre dans deux écosystème marins : le delta du Rhône et le pro delta de la Têt », thèse de Doctorat, Institut national polytechnique , Université de Perpignan, France(1991).

- [14] Organisation Mondiale de la Santé, « Environmental health criteria for chlorophenols », (1987).
- [15] L.A. Pacheco Palencia, « Chemical characterization, bioactive properties and pigments stability of polyphenolics in ACAI (*Euterpe Oleracea* Mart) », PhD Thesis, Texas A&M University, U.S.A (2009).
- [16] L. Layton, « Reversing itself, FDA expresses concerns over health risks from BPA », Washington Post, U.S.A (2010).
- [17] B. Harzallah, « Étude de la biodégradation de composés phénoliques par le microbiote des effluents de la raffinerie de pétrole de Skikda. Caractérisation moléculaire des bactéries et du processus enzymatique mis en oeuvre », thèse de Doctorat, Université de Constantine (2018).
- [18] N. Bonnard, M-T. Brondeau, D. Jargot, D. Lafon, S. Miraval, O. Schneider, Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS (2008).
- [19] A. Balaska, « Etude de la dégradation du phénol en milieu aqueux en présence de HPA de type DAWSON », thèse de Doctorat, Université de Annaba (2015).
- [20] Z. Haddoum, O. Maouche, « Adsorption de phénol sur les mésoporeux LaNO₃/SBA-15 », mémoire de Master, Université de Bejaia (2015).
- [21] A. Elguidoumi, « Étude de l'élimination du phénol en milieu aqueux par procédés d'adsorption et oxydation catalytique », thèse de Doctorat, Université sidi Mohammed Ben Abdellah, Maroc (2017).
- [22] M. Ehtash, « Purification des eaux polluées par de phénol dans un pertracteur à disque tournant », Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, France (2011).
- [23] L. Bounab, M. Teffah, « Synthèse de MnO₂ par voie hydrothermale en vue de son application comme matériau de dépollution », mémoire de Master, Université de Bejaia (2019).
- [24] S. Horikoshi, H. Hidaka, H. Serpone, *Chemical Physics Letters*, 376 (2003) 475-480.
- [25] Koleva, I.I., van Beek, T.A., Linssen, J.P., de Groot, A., & Evstatieva, L.N. (2002). Screening of plant extracts for antioxidant activity: a comparative study on three testing methods. *Phytochemical Analysis*, 13(1), 8-17.
- [26] RAUF, M. A., MEETANI, M. A., et HISAINDEE, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals.

Desalination, 2011, vol. 276, no 1-3, p. 13-27.

[27] Huchon, Raphael. Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports. Lyon : université Claude-Bernard, 2006.

[28] SERPONE, N., SALINARO, A., EMELINE, A., et al. Turnovers and photocatalysis: a mathematical description. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2000, vol. 130, no 2-3, p. 83-94.

[29] FOX, Marye Anne et DULAY, Maria T. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical reviews*, 1993, vol. 93, no 1, p. 341-357.

[30] SADEGHI, M., LIU, W., ZHANG, T. G., et al. Role of photoinduced charge carrier separation distance in heterogeneous photocatalysis: oxidative degradation of CH₃OH vapor in contact with Pt/TiO₂ and co-fumed TiO₂-Fe₂O₃. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, vol. 100, no 50, p. 19466-19474.

[31] MAWYIN, Jose Amador. Characterization of anthocyanin based dye-sensitized organic solar cells (DSSC) and modifications based on bio-inspired ion mobility improvements. State University of New York at Stony Brook, 2009.

[32] GEORGE, Saji, POKHREL, Suman, JI, Zhaoxia, et al. Role of Fe doping in tuning the band gap of TiO₂ for the photo-oxidation-induced cytotoxicity paradigm. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, vol. 133, no 29, p. 11270-11278.

[33] KHAKI, Mohammad Reza Delsouz, SHAFEEYAN, Mohammad Saleh, RAMAN, Abdul Aziz Abdul, et al. Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation—A review. *Journal of environmental management*, 2017, vol. 198, p. 78-94.

[34] DEBORDE, Marie et VON GUNTEN, U. R. S. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—kinetics and mechanisms: a critical review. *Water research*, 2008, vol. 42, no 1-2, p. 13-51.

[35] MUNOZ-BATISTA, Mario J., BALLARI, Maria M., KUBACKA, Anna, et al. Braiding kinetics and spectroscopy in photo-catalysis: the spectro-kinetic approach. *Chemical Society Reviews*, 2019, vol. 48, no 2, p. 637-682.

[36] STAHL, Shannon S. Palladium oxidase catalysis: selective oxidation of organic chemicals by direct dioxygen-coupled turnover. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, vol. 43,

no 26, p. 3400-3420.

[37] SUN, Yunfu et PIGNATELLO, Joseph J. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2, 4-D by iron (3+) /hydrogen peroxide/UV. *Environmental science & technology*, 1993, vol. 27, no 2, p. 304-310.

[38] MALATO, Sixto, FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, Pilar, MALDONADO, Manuel I., et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis today*, 2009, vol. 147, no 1, p. 1-59.

[39] HERNEY-RAMIREZ, J., VICENTE, Miguel A., et MADEIRA, Luis M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, vol. 98, no 1-2, p. 10-26.

[40] LIN, Sheng H., LEU, Horng G., et al. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Research*, 1999, vol. 33, no 7, p. 1735-1741.

[41] HERNEY-RAMIREZ, J., VICENTE, Miguel A., et MADEIRA, Luis M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, vol. 98, no 1-2, p. 10-26.

[42] HARRISON, R. M. Secondary pollutants. In: *Handbook of air pollution analysis*. Springer, Dordrecht, 1986. p. 343-386.

[43] JUNG, Yong Sik, LIM, Woo Taik, PARK, Joo-Yang, et al. Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation. *Environmental Technology*, 2009, vol. 30, no 2, p. 183-190.

[44] G. Scacchi, B. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraar. *Cinétique et catalyse*. Paris: Tec&DocLavoisier, 1996.

[45] CETIM : (centre d'études et des services technologiques de l'industrie des matériaux de construction) « Rapport géologique de gisement de tuf Remila », (2003).

Résumé

Ce travail réalisé est divisé en trois parties : (1) préparation par concassage, quartage et broyage de sept minerais bruts à savoir : le minerai de fer, l'argile, la calcite, le kaolin, le minerai de phosphate, le quartz et le minerai de zinc, ensuite les échantillons représentatifs sont soumis à une caractérisation physico-chimiques et minéralogiques par différentes méthodes, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR)

et la fluorescence des rayons X (FRX). (2) Les échantillons représentatifs, sont destinées à la préparation des catalyseurs par un mélange des minerais bruts et le minerai de fer avec un rapport massique de 5g/5g, le mélange ensuite introduit à la calcination avec différentes températures: 400°C, 500°C, 600°C, 400-500°C et 400-500-600°C. (3) Des essais de photocatalyse ont été menés pour évaluer l'efficacité de divers matériaux synthétisés (catalyseurs) dans le but de dégrader le phénol en solution aqueuse. Les résultats ont montré que le mélange de minerai de phosphate-minerai de fer calciné à la température de 500°C s'est révélé être le catalyseur le plus performant pour la dégradation du phénol.

Abstract

This work is divided into three parts: (1) preparation by crushing, quartering and grinding of seven raw ores, namely: iron ore, clay, calcite, kaolin, phosphate ore, quartz and zinc ore, then the representative samples are subjected to physicochemical and mineralogical characterization by different methods, including X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray fluorescence (FRX). (2) The representative samples are intended for the preparation of catalysts by a mixture of crude ores and iron ore with a mass ratio of 5g/5g, the mixture then introduced to calcination with different temperatures: 400°C, 500 °C, 600°C, 400-500°C and 400-500-600°C. (3) Photocatalysis tests were conducted to evaluate the effectiveness of various synthesized materials (catalysts) in order to degrade phenol in aqueous solution. The results showed that the phosphate ore-iron ore mixture calcined at the temperature of 500°C proved to be the most efficient catalyst for the degradation of phenol.