



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Institut National Polytechnique de Lorraine - École doctorale RP2E
École Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés

THÈSE

Présentée en vue d'obtenir le titre de

DOCTEUR

de

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Par

Wei LI

Master Recherche en Génie des Procédés-INPL

Master en Génie Chimique-Université Polytechnique du Hebei, Chine

**Elaboration par un procédé de précipitation de
nanoparticules aux propriétés contrôlées.
Application à la magnétite**

Soutenue publiquement le 13 avril 2011 devant la commission d'examen :

Président : M.O. SIMONNOT, Professeur (INPL, Nancy)
Rapporteurs : C. FRANCES, Directeur de Recherche CNRS (LGC, Toulouse)
J.P. KLEIN, Professeur (Université Claude Bernard, Lyon)
Examineurs : G. POURROY, Directeur de Recherche CNRS (IPCMS, Strasbourg)
E. PLASARI, Professeur (INPL, Nancy)
H. MUHR, Directeur de Recherche CNRS (LRGP, Nancy)

Je dédie cette thèse à mes chers parents qui tiennent une place immense dans mon cœur.

A une personne unique au monde, Wei Lu. Mon amour pour toi est sans limite.

C'est grâce à vous que je suis ce que je suis maintenant.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (l'ancien Laboratoire des Sciences du Génie Chimique), dans l'équipe « Elaboration et Mise en forme des Matériaux Divisés » (initialement le groupe « Génie de la Réaction Chimique »). Je souhaite remercier **M. Gabriel WILD** le directeur du LRGP et **M. Michel SARDIN** l'ancien directeur du LSGC, ainsi que **Mme Véronique Falk**, responsable de l'équipe EMMAD, pour leur accueil.

Il m'est impossible d'exprimer toute ma gratitude à **M. Hervé MUHR** pour avoir assuré la direction de ma thèse et pour tous les conseils scientifiques et la grande disponibilité qu'il a pu m'apporter au cours de ces trois ans et demi, et aussi pour ses conseils lors de la rédaction du manuscrit et des articles.

J'exprime toute ma reconnaissance à **M. Edouard PLASARI** pour avoir co-encadré cette thèse. Nos échanges continuels ont sûrement été la clé de réussite de ce travail. Je le remercie aussi pour ses qualités humaines et les discussions culturelles.

Je remercie **Mme Marie-Odile SIMONNOT** pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à **Mme Christine FRANCES** et **M. Jean-Paul KLEIN** qui ont bien voulu être les rapporteurs de ce travail.

Je remercie particulièrement **Mme Geneviève POURROY** pour les conseils scientifiques dans les collaborations.

Je remercie sincèrement **M. Kevin MOZET** qui m'a aidé beaucoup pour le montage du pilot et les analyses de haute qualité.

Je ne saurais oublier la contribution de **M. Cédric CARTERET** du LCPME et **M. Lai TRUONG-PHUOC** de l'IPCMS qui m'ont beaucoup aidé pour caractériser mes échantillons.

Toute ma reconnaissance se porte vers **M. Pascal BEAURAIN** et **M. Christian BLANCHARD** pour avoir conçu les équipements nécessaires à ce travail. Merci aussi à **M. Gérard VERDIER** de m'avoir aidé à faire fonctionner les logiciels correctement.

Je souhaite aussi remercier mes amis : **Jing, Can, Junwei, Jie, Olivier, Leticia, Fleur lise, Marie, Antoine, Marie-Claire, Florent...** pour les bons moments passés ensemble, ainsi qu'à tous les membres du laboratoire pour l'ambiance sympathique et charmante de travail.

Sommaire

Sommaire

<u>SOMMAIRE</u>	9
<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	17
<u>CHAPITRE I. L'OPERATION INDUSTRIELLE DE PRECIPITATION</u>	21
<u>1.1. Génération de précipitation</u>	21
<u>1.2. Solubilité</u>	22
<u>1.3. Sursaturation</u>	24
<u>1.4. Force motrice</u>	24
<u>1.5. Nucléation</u>	25
<u>1.5.1. Nucléation Primaire</u>	25
<u>1.5.1.1 Nucléation primaire homogène</u>	26
<u>1.5.1.2 Nucléation primaire hétérogène</u>	28
<u>1.5.2. Nucléation Secondaire</u>	30
<u>1.5.3. Nucléation et procédés de cristallisation</u>	31
<u>1.6. Croissance</u>	32
<u>1.6.1. Mécanisme d'intégration dans le réseau cristallin</u>	33
<u>1.6.2. Croissance cristalline contrôlée par le transfert de matière</u>	34
<u>1.6.3. Influence simultanée des processus élémentaires</u>	35
<u>1.7. Agglomération</u>	37
<u>1.7.1. Agglomération péricinétique</u>	38
<u>1.7.2. Agglomération orthocinétique</u>	38
<u>1.8. Brisure</u>	38
<u>1.9. Mûrissement d'Ostwald</u>	38

<u>1.10. Influence du mélange sur le procédé de précipitation</u>	39
<u>1.10.1. Le macromélange</u>	39
<u>1.10.2. Le micromélange</u>	40
<u>1.11. Résumé du chapitre I</u>	41
<u>Références bibliographiques</u>	41
<u>CHAPITRE II. LES NANOPARTICULES DE MAGNETITE : GENERALITES, METHODES DE SYNTHESE ET DOMAINES D'APPLICATION</u>	45
<u>2.1. Généralité sur les nanoparticules</u>	45
<u>2.2. Les nanoparticules magnétiques</u>	47
<u>2.3. Propriétés spéciales des nanoparticules magnétiques</u>	50
<u>2.3.1. Domaine de Weiss</u>	50
<u>2.3.2. Superparamagnétisme</u>	51
<u>2.4. Généralité sur les techniques de synthèse des nanoparticules</u>	52
<u>2.5. Méthodes de synthèse des nanoparticules de magnétite</u>	53
<u>2.6. Applications des nanoparticules de magnétite</u>	60
<u>2.7. Fabrication de nanoparticule de magnétite par le procédé de précipitation</u>	62
<u>2.8. Résumé du chapitre II</u>	64
<u>Références bibliographiques</u>	65
<u>CHAPITRE III. MATERIELS ET METHODES POUR LA PRECIPITATION ET LA CARACTERISATION DE NANOPARTICULES DE MAGNETITE</u>	73
<u>3.1. Protocole et montage expérimentaux</u>	73
<u>3.1.1 Définition de la réaction de précipitation</u>	73
<u>3.1.2 Solubilité de la magnétite</u>	73

<u>3.1.3 Réactifs utilisés</u>	73
<u>3.1.4 Montage expérimental et protocole opératoire</u>	74
<u>3.1.5 Protocole de lavage et de séchage des échantillons</u>	76
<u>3.2. Technologies et conditions opératoires du procédé expérimental</u>	77
<u>3.2.1. Le mélangeur rapide</u>	78
<u>3.2.2. Le réacteur standard muni d'une turbine Rushton</u>	79
<u>3.2.3. Le régime semi-fermé avec recirculation</u>	80
<u>3.2.4. Conditions opératoires</u>	82
<u>3.3. Caractérisation des particules</u>	83
<u>3.3.1. Influence des paramètres de procédé sur la distribution de taille des agglomérats</u>	83
<u>3.3.1.1. L'influence des différents mélangeurs rapides</u>	85
<u>3.3.1.2. L'influence du débit d'alimentation</u>	86
<u>3.3.1.3. L'influence de la vitesse d'agitation</u>	87
<u>3.3.1.4. L'influence du point d'injection</u>	88
<u>3.3.1.5. L'influence de la longueur de tube de mélange</u>	89
<u>3.3.2. Microscopie électronique à balayage</u>	89
<u>3.3.3. L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote</u>	90
<u>3.3.3.1. La taille caractéristique des nanoparticules</u>	92
<u>3.3.3.2. Le niveau fractal</u>	92
<u>3.3.3.3. L'influence des différents mélangeurs rapides</u>	93
<u>3.3.3.4. L'influence du débit d'alimentation</u>	95
<u>3.3.3.5. L'influence de la vitesse d'agitation</u>	96
<u>3.3.3.6. L'influence du point d'injection</u>	96
<u>3.3.3.7. L'influence de la longueur du tube de mélange</u>	97
<u>3.3.4. Spectroscopie Infrarouge</u>	97
<u>3.3.5. Microscopie Electronique à Transmission (MET) et Spectroscopie X à Dispersion d'Energie (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX ou EDXS)</u>	99
<u>3.3.6. Spectroscopie Raman</u>	104
<u>3.3.7. Etude de la précipitation de nanoparticules de magnétite par différentes voies</u>	105
<u>3.4. Résumé du chapitre III</u>	108

<u>Références bibliographiques</u>	109
<u>CHAPITRE IV. SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES DE MAGNETITE AVEC UNE BASE ORGANIQUE</u>	113
<u>4.1. Introduction</u>	113
<u>4.2. Préparation de nanoparticules de magnétite avec une base organique</u>	114
<u>4.2.1. Hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH)</u>	114
<u>4.2.2. Protocoles de synthèse</u>	114
<u>4.3. Caractérisation des particules</u>	117
<u>4.3.1. Spectroscopie Infra Rouge</u>	117
<u>4.3.2. Microscopie Electronique à Transmission (MET)</u>	118
<u>4.3.3. Analyse BET</u>	121
<u>4.4. Traitement hydrothermal</u>	123
<u>4.4.1. Diffraction des Rayons X (DRX)</u>	124
<u>4.4.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)</u>	126
<u>4.5. Résumé du chapitre IV</u>	128
<u>Références bibliographiques</u>	129
<u>CHAPITRE V. APPLICATION DES NANOPARTICULES DE MAGNETITE : NANO-ADSORPTION D'ÉLÉMENTS INDESIRABLES EN SOLUTION</u>	133
<u>5.1. Introduction</u>	133
<u>5.2. Description du protocole expérimental</u>	137
<u>5.2.1. Les nanoparticules de magnétite utilisées</u>	137
<u>5.2.2. Les appareillages et matériaux utilisés</u>	137
<u>5.2.3. Détermination de la concentration et du rendement de magnétite</u>	138
<u>5.2.4. Titration des sites de surface</u>	138
<u>5.2.5. Détermination des isothermes d'adsorption du plomb</u>	139

<u>5.3.</u>	<u>Résultats</u>	141
<u>5.3.1.</u>	<u>L'adsorption du plomb sur la magnétite aux concentrations hautes</u>	141
<u>5.3.1.1.</u>	<u>Nitrate de plomb</u>	141
<u>5.3.1.2.</u>	<u>Chlorure de plomb</u>	142
<u>5.3.1.3.</u>	<u>Etude de l'influence de la force ionique et de l'effet de compétition dû à la présence d'autres ions</u>	143
<u>5.3.1.4.</u>	<u>Etude de l'adsorption avec ajout d'ions sodium</u>	145
<u>5.3.2.</u>	<u>L'adsorption du plomb sur la magnétite aux concentrations faibles</u>	145
<u>5.3.2.1.</u>	<u>Comparaison des résultats obtenus avec différents pH</u>	146
<u>5.3.2.2.</u>	<u>Etude de l'adsorption pour l'eau du robinet</u>	147
<u>5.3.2.3.</u>	<u>Comparaison entre les deux types d'eau</u>	148
<u>5.3.2.4.</u>	<u>Le rôle de l'effet de compétition aux concentrations faibles</u>	149
<u>5.4.</u>	<u>Résumé du chapitre V</u>	150
	<u>Références bibliographiques</u>	150
	 <u>CHAPITRE VI. MODELISATION PAR CFD DES MELANGEURS RAPIDES</u>	155
<u>6.1.</u>	<u>Principe de la modélisation</u>	155
<u>6.1.1.</u>	<u>Les équations de bilan général</u>	156
<u>6.1.2.</u>	<u>La turbulence</u>	158
<u>6.1.3.</u>	<u>Le modèle k-ε</u>	160
<u>6.2.</u>	<u>Création du maillage</u>	161
<u>6.3.</u>	<u>Simulation des mélangeurs</u>	163
<u>6.4.</u>	<u>Résumé du chapitre VI</u>	177
	<u>Références bibliographiques</u>	177
	 <u>CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES</u>	181
	 <u>NOMENCLATURE</u>	185

<u>SYMBOLE GREC</u>	187
<u>INDICE</u>	188
<u>ABREVIATION</u>	189
<u>RESUME</u>	192

Introduction générale

Introduction générale

Au cours des dix dernières années, les nanomatériaux ont suscité un grand intérêt. On entend par « nanomatériaux » tous les matériaux qui ont des structures inférieures à 100 nm. De nombreuses recherches se sont focalisées sur le contrôle de la composition, de la granulométrie, de la morphologie, des propriétés et des fonctions des matériaux nanométriques, qui trouvent des applications dans un large domaine. L'objectif de la recherche présentée dans cette thèse est de développer un procédé de précipitation pour élaborer des nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4), qui sont beaucoup étudiées en raison de leur non-toxicité, et des propriétés liées à leur taille nanométrique. Comparées aux nanoparticules non magnétiques, ces propriétés magnétiques ouvrent de nouvelles applications dans les domaines des fluides magnétiques, des catalyseurs, du stockage de données, de la biomédecine et des nano-adsorbants pour le génie de l'environnement par exemple.

Parmi toutes les méthodes de synthèse des nanoparticules de magnétite (la décomposition thermique, la micro-émulsification, la synthèse sono-chimique, l'encapsulation à l'échelle micrométrique, la réaction redox, la méthode sol-gel ou la précipitation), la précipitation attire beaucoup d'attentions en raison d'un bon contrôle de la qualité du produit (la morphologie, la taille des particules, la distribution de taille des particules) et aussi en raison d'un coût de production économique.

Même si de nombreuses recherches sont déjà effectuées ou en cours de réalisation sur la fabrication des nanoparticules de magnétite avec beaucoup de résultats exaltants, il manque toujours une pierre angulaire sur la voie de développement, d'un résultat de recherche à l'utilisation généralisée dans la vie – comme d'une part le « scale-up » de la réaction de précipitation et d'autre part le maintien de la qualité du produit. Dans la littérature, les méthodes de précipitation à l'échelle du laboratoire sont réalisées avec un débit d'alimentation au « goutte-à-goutte » qui restreint la production en grande quantité. Quand on augmente l'échelle du procédé en utilisant un réacteur plus grand et un débit d'alimentation plus élevé, cela pose toujours des problèmes d'une qualité de produit indésirable (souvent les impuretés, la taille ou la distribution de taille des particules). En général, le mélange des solutions réactives présente une grande problématique dans le domaine de la précipitation, et dans la littérature il y a peu d'informations sur les procédés d'élaboration de nanoparticules de magnétite. Dans notre travail, la méthode chimique de Massart est choisie pour fabriquer les nanoparticules de magnétite, car l'influence du pH, de la température et des concentrations initiales des réactifs sur les propriétés des nanoparticules de magnétite est bien étudiée. Nous avons conçu un procédé de précipitation qui applique la méthode chimique de Massart, mais en réacteur semi-fermé standard de 2,5 L équipé avec une turbine Rushton et à recirculation du fluide de la cuve permettant ainsi de réaliser un mélange intensif des fluides réactifs par des mélangeurs rapides. Des dispositifs comme les mélangeurs rapides en configurations Hartridge-Roughton et en T de différentes dimensions sont utilisés pour effectuer le mélange des fluides réactifs avant de les injecter dans la cuve.

Tout d'abord, différents paramètres et modes opératoires sont envisagés pour déterminer expérimentalement leur influence sur la qualité des nanoparticules de magnétite précipitées (la morphologie des particules, la taille moyenne des particules élémentaires et des agglomérats, la distribution de taille de particules et d'agglomérats, les phases présentes) : les mélangeurs rapides en configurations Hartridge-Roughton et en T de différentes dimensions, les débits d'alimentation de 250 mL/min à 1000 mL/min (un ajout de solution de façon « goutte-à-goutte » donne en général un débit voisin de 1 mL/min), différentes positions du point d'alimentation qui correspondent à différentes énergies locales dissipées et différentes vitesses d'agitation de 50 min^{-1} à 500 min^{-1} , etc.

Ensuite, l'agent de précipitation initialement utilisé (NaOH) est remplacé par une base organique $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ pour préparer des nanoparticules de magnétite en vue de greffer à la surface des particules des molécules fonctionnelles et de donner une bonne stabilité aux nanoparticules. Différents sels de Fe^{3+} et Fe^{2+} sont utilisés pour déterminer les influences des anions sur la qualité du produit. Dans ce cas, les conditions opératoires optimales déterminées par les expériences précédentes sont utilisées pour préparer des nanoparticules de magnétite de forme cœur-couronne.

Dans l'étape suivante, on s'intéresse à un champ particulier d'application des nanoparticules de magnétite, à savoir leur potentiel en qualité de nano-adsorbant pour éliminer et récupérer des métaux lourds par exemple. Dans ce travail, on s'intéresse tout particulièrement à l'adsorption des ions Pb^{2+} sur les nanoparticules de magnétite. Différents paramètres opératoires sont testés pour déterminer leur influence sur l'adsorption des ions Pb^{2+} sur les nanoparticules de magnétite : la valeur du pH dans le milieu, l'effet de compétition dû à la présence des autres ions, le temps de contact et la qualité d'eau pour préparer les solutions. La capacité maximale d'adsorption des ions Pb^{2+} sur les nanoparticules de magnétite est déterminée dans chaque cas étudié.

Enfin, une modélisation par CFD des différents mélangeurs rapides est réalisée, car c'est le point fondamental du procédé et on sait que la qualité du mélange des solutions réactives dans le mélangeur va influencer beaucoup la qualité des particules obtenues. Le maillage des mélangeurs rapides HR112, HR224, T112 et T224 est construit avec le logiciel ANSYS Gambit 2.4.6 et la simulation est effectuée avec ANSYS Fluent 12.0.

Chapitre I

L'opération industrielle de précipitation

Chapitre I. L'opération industrielle de précipitation

Ce chapitre a pour objectif de présenter les généralités de la précipitation ainsi que les utilisations dans le domaine de la fabrication de nanoparticules.

1.1. Génération de précipitation

Le développement continu de l'industrie chimique a été accompagné par une demande croissante pour la qualité des produits. La cristallisation est l'une des méthodes pour produire des matières particulières dans l'industrie chimique. En fait, la cristallisation est une technique de séparation qui a été utilisée pendant des siècles. Dans les années vingt, la première définition de la cristallisation comme unité d'exploitation est apparue [1]. La cristallisation a été reconnue comme une partie importante des sciences du génie chimique dans les années soixante avec le bilan de population introduit pour le traitement mathématique.

Le procédé de précipitation est une technique très développée et largement utilisée dans le domaine industriel pour la production de particules solides de nature et de taille contrôlée. Mais il est toujours très difficile de donner une définition de la précipitation par rapport à la cristallisation. Les deux processus au niveau de la molécule sont quasiment les mêmes, néanmoins la cristallisation donne toujours une phase solide cristalline, tandis que la précipitation peut donner quelquefois une phase solide amorphe. Pourtant il est préférable de séparer les deux processus par la vitesse de cristaux transformés: la précipitation est une cristallisation rapide [2].

La cristallisation est souvent critique car elle détermine en grande partie la pureté du produit et les caractéristiques de manutention telles que la prise en masse, le mouillage ou les pertes dues à la poussière. La cristallisation est employée dans de nombreux cas comme un moyen énergétiquement avantageux de séparer un composé individuel à partir d'un mélange de substances représenté par les matières premières ou des sous-produits de réaction. La cristallisation peut correspondre à la formation de particules solides à partir d'une vapeur, à la solidification dans un liquide fondu ou à la formation de solides dispersés dans une solution.

Précisément, la précipitation se décrit comme une cristallisation réactive rapide agissant à partir d'une sursaturation souvent très élevée des réactifs chimiques où la concentration du produit est bien supérieure à la constante d'équilibre. Cette sursaturation constitue la force motrice de la précipitation, qui est aussi la notion fondamentale de la précipitation et détermine les processus des cinétiques de précipitation (nucléation, croissance, agrégation ou agglomération).

1.2. Solubilité

La solubilité C_e est la quantité maximale de soluté que l'on peut dissoudre dans une quantité donnée de solvant à une température et pression données, qu'elle est en général exprimée en moles de soluté par unité de volume de solution. La courbe de solubilité et la limite de métastabilité découpent la figure température-concentration en trois zones (Figure I. 1) :

- La zone en-dessous de la courbe de solubilité (la zone stable) : la solution est sous-saturée.
- La zone entre la limite de métastabilité et la courbe de solubilité (la zone métastable) : la solution est sursaturée mais la nucléation est empêchée par une barrière énergétique assez élevée donc la probabilité d'apparition de la phase solide est négligeable.
- La zone au-dessus de la limite de métastabilité (la zone instable) : une fois la limite de métastabilité dépassée, une nucléation spontanée se présente produisant les noyaux solides de façon importante. La position de la limite de métastabilité dépend de plusieurs paramètres (l'intensité d'agitation, l'ajout de germes cristallins, la vitesse de refroidissement...).

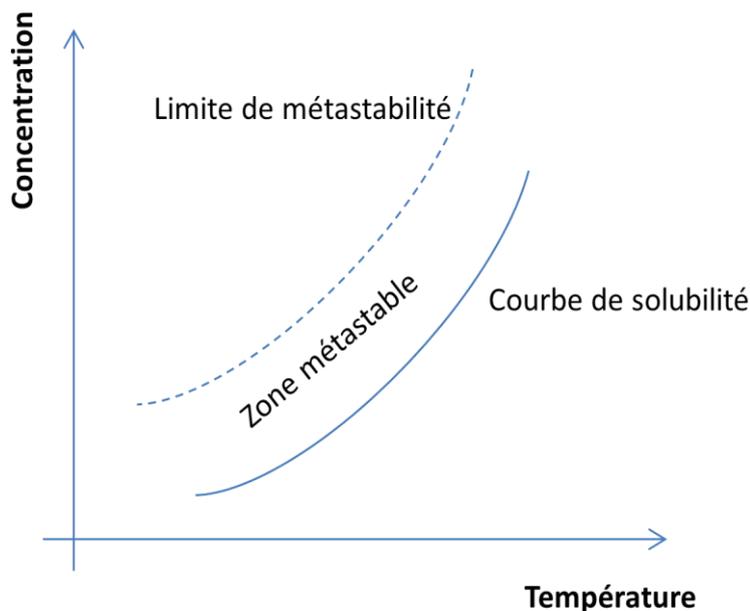


Figure I. 1: Domaine de précipitation

En général, la solubilité croît avec la température sauf que dans certains cas la solubilité décroît avec la température ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), cela dépend de l'enthalpie de dissolution du sel. Considérons à présent une équation généralisée de réaction entre un cation A^{z+} et un anion $B^{z'-}$:



Où A_mB_n est un sel très peu soluble dans une solution (en fait, il s'agit d'une réaction de précipitation).

Le produit de solubilité, K_a est défini comme :

$$K_a = a_{A,e}^m \cdot a_{B,e}^n = \gamma_{\pm}^{m+n} \cdot C_{A,e}^m \cdot C_{B,e}^n \quad (\text{Eq.I. 2})$$

où $a_{A,e}^m = \gamma_{\pm}^m C_{A,e}^m$ et $a_{B,e}^n = \gamma_{\pm}^n C_{B,e}^n$,

- $a_{A,e}$ est l'activité de l'espèce ionisée A à l'équilibre,
- $a_{B,e}$ est l'activité de l'espèce ionisée B à l'équilibre,
- $C_{A,e}$ est la concentration de l'espèce ionisée A à l'équilibre,
- $C_{B,e}$ est la concentration de l'espèce ionisée B à l'équilibre,
- γ_{\pm} est le coefficient moyen d'activité.

La solubilité du sel $A_m B_n$ est exprimée par la concentration C_e à l'équilibre thermodynamique.

$$C_e = \frac{C_{A,e}^m}{m} = \frac{C_{B,e}^n}{n} \quad (\text{Eq.I. 3})$$

La relation de Van't Hoff permet d'écrire :

$$\frac{d \ln(K_a)}{dT} = \frac{\Delta H_{diss}}{RT^2} \quad (\text{Eq.I. 4})$$

où ΔH_{diss} est l'enthalpie de dissolution.

L'application de la relation de Van't Hoff (Eq.I. 4) donne:

$$\frac{m+n}{C_e} \cdot \frac{dC_e}{dT} = \frac{\Delta H_{diss}}{RT^2} \quad (\text{Eq.I. 5})$$

Par conséquent, si la solubilité augmente avec la température ($\frac{dC_e}{dT} > 0$), la réaction de dissolution est endothermique ($\Delta H_{diss} > 0$); si la solubilité décroît avec la température ($\frac{dC_e}{dT} < 0$), la réaction de dissolution est exothermique ($\Delta H_{diss} < 0$). Pour les sels de très faible solubilité, les concentrations à l'équilibre sont très faibles et γ approche 1. Dans ce cas, Ostwald and Freundlich ont montré que la solubilité dépend de la taille des particules. De plus, utilisant la loi de Gibbs-Thomson, on peut obtenir la relation entre la solubilité et la taille des particules L_p :

$$\ln \left[\left(\frac{C_e(L_p)}{C_e} \right) \right] = \frac{4\gamma_{SL} M_s}{\rho_s R T L_p} \quad (\text{Eq.I. 6})$$

- $C_e(L_p)$ est la solubilité des particules de taille L_p (mol m^{-3}),
- γ_{SL} est la tension de surface (J m^{-2}),
- M_s est la masse molaire du solide (kg mol^{-1}),
- ρ_s est la masse volumique du solide (kg m^{-3}),
- R est la constante des gaz parfaits ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).
- T est la température absolue (K).

Lorsque les concentrations des réactifs dans la solution sont élevées ($C > 0.01 \text{ mol m}^{-3}$), l'activité a_i de l'espèce ionisée i n'est plus assimilée à leur concentration C_i . Dans ce cas, il faut calculer le coefficient d'activité γ_{\pm} par l'équation de Jones [2] :

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right] \quad (\text{Eq.I. 7})$$

L'équation de Jones est valable quand $I < 1000 \text{ mol m}^{-3}$.

A est d'une constante qui dépend de la température (0,5092 à 25°C) [2].

z_i est la charge de l'ion i et la force ionique I est définie par :

$$I = 0,5 \sum_i z_i^2 C_i \quad (\text{Eq.I. 8})$$

$|z_+z_-|$ est calculé par l'équation suivante :

$$|z_+z_-| = \frac{\sum v_i z_i}{v_i} \quad (\text{Eq.I. 9})$$

Normalement, le phénomène concernant l'équation **(Eq.I. 6)** est négligeable sauf si la vitesse de la réaction de précipitation est assez élevée. Et ce phénomène est perceptible pour la taille de particules assez petite ($<1 \mu\text{m}$).

1.3. Sursaturation

La précipitation a lieu seulement dans les phases sursaturées, et la vitesse de la réaction de précipitation est calculée d'après le niveau de sursaturation. Il existe différentes façons d'exprimer la sursaturation et la sursaturation absolue s est souvent utilisée dans l'industrie :

$$s = a - a_e \quad (\text{Eq.I. 10})$$

Pour simplifier le choix des unités, il est préférable d'utiliser l'une des deux expressions suivantes (adimensionnelles) :

$$S = \frac{a}{a_e} \quad (\text{Eq.I. 11})$$

$$\sigma = \frac{a - a_e}{a_e} = S - 1 \quad (\text{Eq.I. 12})$$

- a est l'activité réelle d'un soluté,
- a_e est l'activité du soluté à l'équilibre,
- σ est la sursaturation relative,
- S est le rapport de sursaturation.

Ce sont deux équations adimensionnelles qui peuvent être facilement utilisées pour comparer différents systèmes.

1.4. Force motrice

La force motrice thermodynamique d'une précipitation $\Delta\mu$ est exprimée suivante :

$$\Delta\mu = \mu - \mu_e = RT \ln \left[\frac{a}{a_e} \right] \quad (\text{Eq.I. 13})$$

- μ est le potentiel chimique du soluté dans la solution sursaturée,
- μ_e est le potentiel chimique à l'équilibre.

En considérant une solution d'électrolyte, un sel $A_m B_n$ peut donner m cations A^{z+} et n anions $B^{z'-}$, l'expression de la force motrice devient alors :

$$\Delta\mu = m(\Delta\mu_A) - n(\Delta\mu_B) = RT \ln \left[\frac{a_{A^{z+}}^m a_{B^{z'-}}^n}{a_{A^{z+,e}}^m a_{B^{z'-,e}}^n} \right] \quad (\text{Eq.I. 14})$$

Les sursaturations sont réécrites comme :

$$s = a_{A^{z+}}^m a_{B^{z'-}}^n - K_a \quad (\text{Eq.I. 15})$$

$$S = \frac{a_{A^{z+}}^m a_{B^{z'-}}^n}{K_a} \quad (\text{Eq.I. 16})$$

$$\sigma = \frac{a_{A^{z+}}^m a_{B^{z'-}}^n}{K_a} - 1 \quad (\text{Eq.I. 17})$$

En général, il est préférable de la définir par rapport à la variation du potentiel chimique pour un ion :

$$S = \left[\frac{a_{A^{z+}}^m a_{B^{z'-}}^n}{K_a} \right]^{1/m+n} = \gamma_{\pm} \left[\frac{C_{A^{z+}}^m C_{B^{z'-}}^n}{K_a} \right]^{1/m+n} \quad (\text{Eq.I. 18})$$

$$\sigma = \gamma_{\pm} \left[\frac{C_{A^{z+}}^m C_{B^{z'-}}^n}{K_a} \right]^{1/m+n} - 1 \quad (\text{Eq.I. 19})$$

1.5. Nucléation

La nucléation est la naissance des cristaux dans une solution sursaturée. Nucléation est un phénomène très important dans le domaine de la cristallisation et la précipitation. Il existe plusieurs mécanismes qui sont classés en deux groupes (**Figure I. 2**). Les mécanismes de nucléation dans un système donné dépendent à la fois des conditions spécifiques au cours de la nucléation et des propriétés physiques du système.

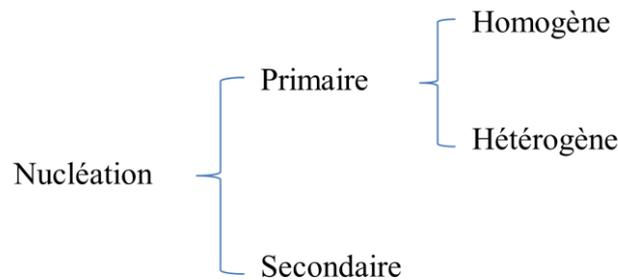


Figure I. 2: Domaine de précipitation

Dans la nucléation primaire, la formation de la nouvelle phase solide a lieu spontanément et n'est pas influencée par la présence de la phase solide existante. Tandis que dans le cas de la nucléation secondaire, la formation de la nouvelle phase solide est obtenue à partir des cristaux déjà existants dans la solution.

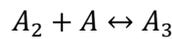
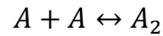
1.5.1. Nucléation Primaire

Deux types de nucléation primaire peuvent être définis. Nucléation homogène, pour laquelle la formation de la nouvelle phase solide n'est pas provoquée par la présence d'une surface solide avec la solution, c'est-à-dire, la formation a lieu au sein de la solution; tandis que dans le cas de la nucléation

hétérogène, la formation de la nouvelle phase a lieu sur une surface solide en contact avec la solution (soit sur la surface d'une impureté, soit sur la paroi du réacteur).

1.5.1.1 Nucléation primaire homogène

Le mécanisme de la nucléation primaire homogène est dû à la séquence de collisions biomoléculaires qui conduisent spontanément à la génération des noyaux (Eq.I. 20).



....



où A est la molécule de la substance soluble dans la solution, et A_2 , A_3 , A_{n-1} et A_n représentent les noyaux (qui sont appelées « embryons ») qui sont des agrégats de molécules. La possibilité de former les noyaux avec une collision simultanée par les noyaux de plusieurs molécules (Eq.I. 21) est pratiquement impossible. Mais les embryons ne sont pas stables. Ils se forment et se désagrègent très rapidement. Suite à la collision continue de moléculaires, la taille des noyaux atteint une valeur critique A_n à partir de laquelle les noyaux forment des nucléis. La vitesse de production des noyaux (en nombre de noyaux par unité de volume et unité de temps) est effectivement la vitesse de nucléation et peut être exprimée par une relation du type d'Arrhenius :

$$r_N = r_{N,max} \exp \left[-\frac{\Delta G_{cr}}{kT} \right] \quad (\text{Eq.I. 22})$$

- r_N est la vitesse de nucléation,
- $r_{N,max}$ est la constante représentant la vitesse maximale possible de nucléation (de l'ordre de $10^{36} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$),
- ΔG_{cr} est l'excès de l'énergie libre critique,
- k est la constante de Boltzmann,
- T est la température absolue.

ΔG est calculé par la somme de l'excès de l'énergie libre par unité de volume de l'embryon ΔG_V et de l'excès de l'énergie libre par unité de surface de l'embryon ΔG_S qui sont présentés dans Figure I. 3.

$$\Delta G = V_n \Delta G_V + A_n \Delta G_S = V_n \Delta G_V + A_n \gamma_S \quad (\text{Eq.I. 23})$$

- V_n est le volume de l'embryon,
- A_n est la surface de l'embryon,
- γ_S est la tension superficielle entre la solution et la surface de l'embryon.

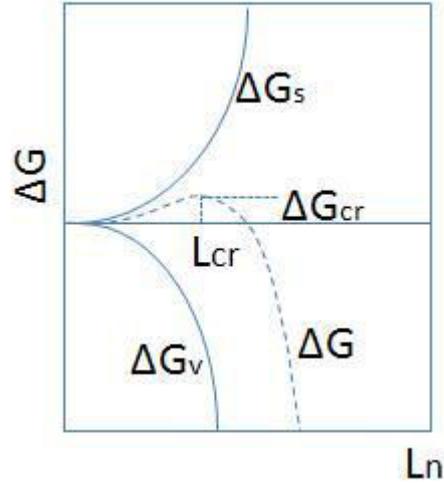


Figure I. 3: ΔG en fonction de la taille de l'embryon

$A_n \Delta G_s$ correspond à l'énergie nécessaire (valeur positive) pour former la surface A_n des noyaux, tandis que $V_n \Delta G_v$ représente une diminution de la mobilité des molécules et a une valeur négative. En supposant que les noyaux ont une forme sphérique, pour un noyau de taille L_n , l'énergie libre ΔG est calculée selon l'équation suivante :

$$\Delta G = \pi L_n^2 \gamma_s + \frac{\pi}{6} L_n^3 \Delta G_v \quad (\text{Eq.I. 24})$$

La Figure I. 3 représente la variation de l'excès de l'énergie libre en fonction de la taille de l'embryon selon (Eq.I. 24). ΔG_{cr} est la valeur maximale de ΔG . Visiblement, les noyaux de taille plus petite que la taille critique L_{cr} ont une tendance à se dissoudre dans la solution, tandis que les noyaux de taille plus grande que la taille critique ont une tendance à croître et à donner des cristaux. On peut facilement calculer la taille critique L_{cr} en supposant :

$$\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial L} \right]_{L_{cr}} = 0 \quad (\text{Eq.I. 25})$$

Ce qui conduit à :

$$L_{cr} = -\frac{4\gamma_s}{\Delta G_v} \quad (\text{Eq.I. 26})$$

On peut aussi obtenir ΔG_{cr} en combinant (Eq.I. 24) et (Eq.I. 26) :

$$\Delta G_{cr} = \frac{1}{3} \pi L_{cr}^2 \gamma_s \quad (\text{Eq.I. 27})$$

Tous les systèmes ont une tendance à minimiser leur énergie, les noyaux avec une taille critique L_{cr} sont donc dans un état instable et on peut calculer selon l'équation de Gibbs-Thomson :

$$L_{cr} = \frac{4\gamma_s v M_s}{kT} \frac{1}{\ln S} = \frac{A_{hom}}{\ln S} \quad (\text{Eq.I. 28})$$

v est le volume moléculaire de la substance qui cristallise.

La vitesse de nucléation homogène est déterminée selon les équations (Eq.I. 22), (Eq.I. 26) et (Eq.I. 27) :

$$r_N = r_{N,max} \exp \left[-\frac{16\pi\gamma_S^3 v^2}{3(kT)^3 (\ln S)^2} \right] = r_{N,max} \exp \left[-\frac{B_{hom}}{(\ln S)^2} \right] \quad (\text{Eq.I. 29})$$

Les équations (Eq.I. 28) et (Eq.I. 29) donnent beaucoup d'informations. La taille critique diminue lorsque la sursaturation augmente. La vitesse de nucléation primaire homogène est très sensible à la sursaturation. Plus la sursaturation est grande, plus r_N est proche de sa valeur maximale. En général, la taille des nucléis obtenus est très petite quand la sursaturation est très élevée. La tension superficielle est une grandeur importante de la nucléation primaire qui peut être exprimée à partir de la relation de Mersmann [3]:

$$\gamma_S = 0,414kT(C_{cristaux}N_A)^{2/3} \ln \frac{C_{cristaux}}{C_e} \quad (\text{Eq.I. 30})$$

- $C_{cristaux}$ est la concentration molaire de la substance qui est calculée par $C_{cristaux} = \rho_{cristaux}/M$,
- N_A est le nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$),
- $\rho_{cristaux}$ est la densité de la phase solide,
- M est la masse molaire de la substance qui cristallise.

En supposant que $v = 1/(C_{cristaux}N_A)$, on peut donc obtenir deux expressions des paramètres A et B qui sont influencés par la température seulement par l'intermédiaire de C_e .

$$A_{hom} = \frac{1,7}{(C_{cristaux}N_A)^{1/3}} \ln \frac{C_{cristaux}}{C_e} \quad (\text{Eq.I. 31})$$

$$B_{hom} = 1,2 \left[\ln \frac{C_{cristaux}}{C_e} \right]^3 \quad (\text{Eq.I. 32})$$

1.5.1.2 Nucléation primaire hétérogène

Le mécanisme de nucléation primaire homogène est peu probable en milieu industriel ou dans les laboratoires, car il existe toujours un grand nombre de solides étrangers dans la solution, par exemple des poussières du solide. Dans ce cas-là, la nucléation primaire hétérogène est plus favorable. La nucléation primaire hétérogène donne naissance aux noyaux qui apparaissent une phase solide dans le système, par exemple, la paroi du réacteur, la surface de l'agitateur, les chicanes ou des impuretés solides. Il faut dire que par rapport à la nucléation primaire homogène, la présence des surfaces de solides étrangers diminue la barrière énergétique à franchir ΔG_{cr} selon l'angle de contact θ entre le solide étranger et la solution :

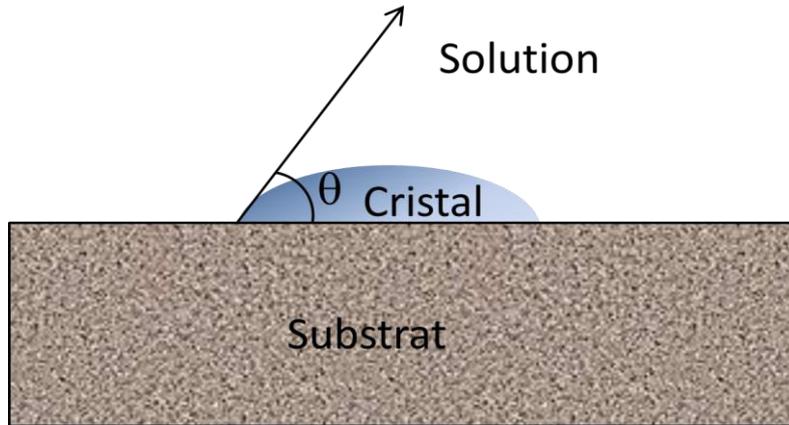


Figure I. 4: Germe hétérogène à la surface d'un substrat [4]

Selon la Figure I. 4, le cristal a besoin de moins en moins de molécules pour atteindre la taille critique L_{cr} . $\Delta G_{hét}$ peut être exprimé par la relation suivante [2] :

$$\Delta G_{hét} = \Delta G_{homo} f(\theta) \quad (\text{Eq.I. 33})$$

Donc

$$r_{N,hét} = A_{hét} \exp \left[- \frac{B_{hét}}{(\ln S)^2} \right] \quad (\text{Eq.I. 34})$$

$f(\theta)$ est un facteur dépendant de l'angle de mouillage θ :

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (\text{Eq.I. 35})$$

- Si $\theta = 180^\circ$, le substrat n'est pas mouillé par la solution. $f(\theta) = 1$, donc $\Delta G_{hét} = \Delta G_{homo}$. La présence de phase solide n'influence pas la nucléation, on considère que la nucléation est effectivement la nucléation primaire homogène.
- Si $\theta = 0^\circ$, c'est-à-dire, il n'y a pas de mouillage sur la phase solide. $f(\theta) = 0$, donc $\Delta G_{hét} \rightarrow 0$. La nucléation peut avoir lieu facilement avec une sursaturation très faible.
- Si $0 < \theta < 180^\circ$, la solution mouille bien le substrat. Dans ce cas, $0 < f(\theta) < 1$, donc $\Delta G_{hét} < \Delta G_{homo}$ ce qui peut aussi traduire que la présence de la surface solide étrangère facilite la nucléation et joue un rôle de catalyseur.

De plus, la sphère étant de moins en moins complète (Figure I. 4), de moins en moins de molécules sont nécessaires pour former le germe de rayon de courbure r crit. Les germes vont donc apparaître plus facilement à moindre sursaturation. Ainsi dans le cas de nucléation primaire hétérogène, la limite de métastabilité est plus proche de la courbe de solubilité que dans le cas de la nucléation primaire homogène.

La vitesse de nucléation primaire est souvent écrite comme une relation empirique en loi puissance [5] :

$$r_{N,pri} = k_{N,pri} s^n \quad (\text{Eq.I. 36})$$

- $k_{N,pri}$ est la constante cinétique de nucléation primaire,
- s est la sursaturation absolue,

- n est un exposant caractéristique qui représente l'ordre de nucléation $\begin{cases} 3 < n < 6, r_{N,hét} \\ 6 < n < 100, r_{N,homo} \end{cases}$

1.5.2. Nucléation Secondaire

La nucléation secondaire est observée en présence de cristaux de la substance à cristalliser et normalement dans un milieu agité. La vitesse de production de germes secondaires dépend toujours de la vitesse d'agitation du milieu, de la quantité de cristaux et souvent de la sursaturation de la solution. 3 catégories de la nucléation secondaire sont définies [5, 6] :

- La nucléation secondaire apparente présente une formation de noyaux sur la surface des cristaux, par exemple lors de l'ensemencement qui est pratiquée souvent dans l'industrie pour favoriser la croissance d'une semence en évitant la nucléation primaire. Elle agit sur la surface des particules dont la taille est supérieure à la taille critique L_{cr} .
- La nucléation secondaire surfacique présente une formation de noyaux sur la surface des cristaux détachés de la surface du cristal par le mouvement du fluide (turbulence, interaction entre un cristal et un élément solide). Elle agit lorsque la sursaturation est basse et la concentration en particules élevée.
- La nucléation secondaire de contact (attrition) qui agit avec une sursaturation très faible (ou la sursaturation n'est pas nécessaire dans ce cas) et tous les autres mécanismes de nucléation sont insignifiants. Les noyaux se forment aux contacts cristal/cristal, cristal/agitateur ou cristal/paroi.

Bien que le mécanisme de nucléation secondaire soit considéré comme un sujet important de recherche depuis plus de trente ans, il est toujours un phénomène assez complexe et il n'y a pas une théorie générale sur cet aspect. La difficulté principale vient du fait que les sources de noyaux secondaires sont multiples. Souvent une formule empirique est utilisée dans la pratique pour calculer la vitesse de nucléation secondaire [7] :

$$r_{N,sec} = k_{N,sec} \varepsilon^p C_c^m s^n \quad (\text{Eq.I. 37})$$

- $k_{N,sec}$ est la constante cinétique de nucléation secondaire,
- ε est la puissance spécifique consommée par le mobile d'agitation,
- $p \in [0, 2]$, dans la plupart des expériences p est entre 0,2 et 0,8,
- C_c est la concentration des cristaux dans la suspension,
- $m \in [0, 2]$, dans le cas de la nucléation secondaire d'attrition, si les noyaux sont produits par le contact cristal/cristal $m=2$; s'ils sont produits par le contact cristal/paroi ; dans le cas de nucléation secondaire surfacique $m < 1$,
- s est la sursaturation absolue,

- $n \in [0,5, 2,5]$, n représente l'ordre de nucléation qui est plus petit que dans le cas de nucléation primaire (Eq.I. 36).

Les constantes $k_{N,sec}$, n , m et p doivent être déterminées expérimentalement pour chaque système étudié.

La Figure I. 5 illustre les différentes limites de zones métastables pour les différents mécanismes de précipitation [8].

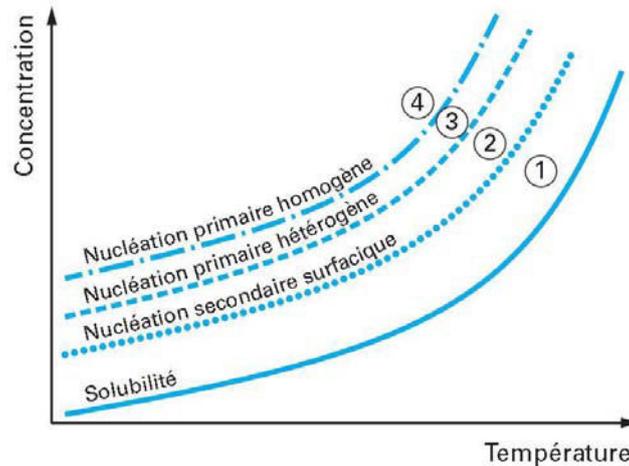


Figure I. 5: Les différentes limites de zones métastables pour les mécanismes de précipitation

1.5.3. Nucléation et procédés de cristallisation

La vitesse globale de nucléation est égale à la somme des vitesses de nucléation primaire homogène, primaire hétérogène, secondaire surfacique et secondaire d'attrition.

$$r_N = r_{N,homo} + r_{N,hét} + r_{N,surf} + r_{N,att} \quad (\text{Eq.I. 38})$$

Chaque terme de nucléation joue un rôle distinct sur la vitesse globale de nucléation selon le niveau de sursaturation. Au fur et à mesure que la sursaturation augmente, la prédominance de terme de nucléation est successivement la nucléation secondaire d'attrition, la nucléation secondaire surfacique, la nucléation primaire hétérogène et la nucléation primaire homogène (Figure I. 6).

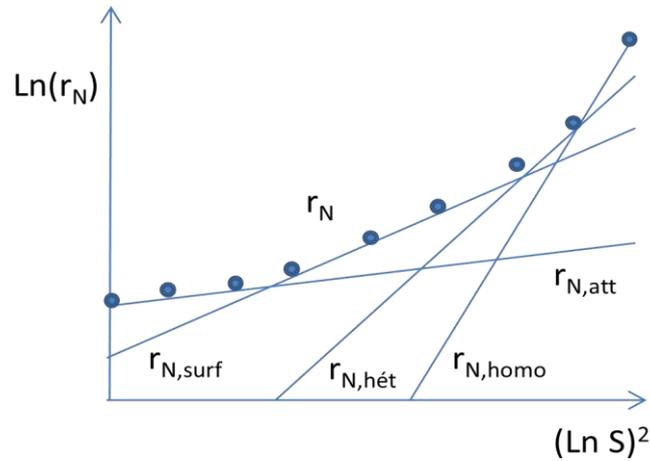


Figure I. 6: Variation de la vitesse globale de nucléation en fonction de la sursaturation

Par exemple, quand la sursaturation est très élevée, le mécanisme dominant est la nucléation primaire homogène. Ainsi pour former des petites particules de taille contrôlée (de l'ordre du nanomètre), il faut une sursaturation extrêmement élevée et une dispersion de la sursaturation uniforme pendant la cristallisation ou la précipitation.

1.6. Croissance

Une fois les nucléi formés dans la solution sursaturée, les molécules de substance qui cristallisent continuent de se disposer en couche sur la surface des noyaux pour former un accroissement des cristaux. Ce phénomène est appelé la croissance, qui est maîtrisée par la sursaturation de la substance qui cristallise. La vitesse de croissance cristalline peut être exprimée en différentes voies :

$$R = \frac{1}{A_c} \frac{dm_c}{dt} \quad (\text{Eq.I. 39})$$

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (\text{Eq.I. 40})$$

En connaissant :

$$A_c = \phi_S L^2 \text{ et } m_c = \phi_V \rho_c L^3 \quad (\text{Eq.I. 41})$$

On peut obtenir :

$$R = \frac{3\phi_V}{\phi_S} \rho_c G \quad (\text{Eq.I. 42})$$

- R est la vitesse massique de croissance cristalline,
- G est la vitesse linéaire de croissance cristalline,
- m_c est la masse du cristal,
- A_c est la surface externe du cristal,
- ρ_c est la densité du cristal,
- ϕ_S et ϕ_V sont respectivement les facteurs de forme surfacique et volumique du cristal.

Il existe plusieurs théories sur le phénomène de croissance cristalline. Dans la cristallisation industrielle, la théorie la plus utilisée est un modèle à deux étapes [7] : Deux processus dans la croissance cristalline se déroulent en série, l'un après l'autre :

- Transfert des molécules ou des ions de la substance qui cristallise du sein de la solution vers la surface du cristal (étape de diffusion).
- Intégration des molécules ou des ions au réseau cristallin (étape d'intégration). Comme l'état de la surface du cristal joue un rôle très important dans la croissance cristalline, il y a beaucoup de propositions sur les modèles d'étape d'intégration. la croissance par un modèle de Burton, Cabrera et Frank (BCF) et le mécanisme de naissance et propagation (Birth and Spread : B&S) [9].

La vitesse globale de croissance cristalline est limitée par le processus qui a la vitesse plus faible dans ces deux étapes.

1.6.1. Mécanisme d'intégration dans le réseau cristallin

Quand le processus d'intégration dans le réseau cristallin est le processus limitant, la croissance se déroule en régime d'intégration.

Dans le régime d'intégration (**Figure I. 7**), les surfaces en escaliers (S) ou en crans (K) disparaissent plus rapidement que les faces planes (F) à cause de la forte vitesse de croissance (sur une face parfaitement plane, les molécules ne trouvent plus les points préférentiels à fixer). Dans le cas de face plane, deux types de la croissance sont présentés, soit la croissance par spirale (sur face F_b), soit le mécanisme croissance par germination bidimensionnelle (sur face F_a).

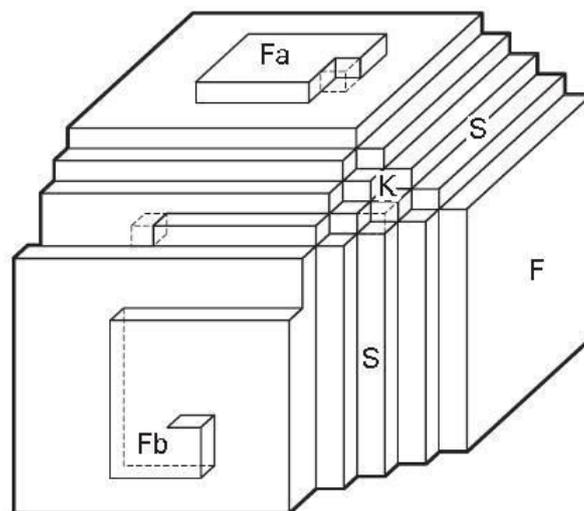


Figure I. 7: Schéma d'un cristal exhibant : des faces planes (F), en escaliers (S), ou en crans (K)

- Mécanisme par spirale (selon BCF) :

Dans ce cas la vitesse d'intégration est exprimée par la loi :

$$G = \alpha \sigma^2 \tanh \left[\frac{\beta}{\sigma} \right] \quad (\text{Eq.I. 43})$$

- G est la vitesse linéaire de croissance cristalline,
- α, β sont des constantes cinétiques de croissance,
- σ est la sursaturation relative.

Cette équation peut être simplifiée comme $G = \alpha\sigma^2$, avec $\tanh\left[\frac{\beta}{\sigma}\right] = 1$ quand la sursaturation est faible ; tandis que $G = \alpha\beta\sigma$, avec $\tanh\left[\frac{\beta}{\sigma}\right] = \frac{\beta}{\sigma}$ quand la sursaturation est élevée. A partir de ces résultats, la loi de cinétique peut être exprimée par une loi en puissance :

$$G = k_G s^g \quad (\text{Eq.I. 44})$$

- G est la vitesse linéaire de croissance cristalline,
- k_G est la constante cinétique de croissance,
- g est l'ordre cinétique variant généralement entre 1 et 2,
- s est la sursaturation absolue.

➤ Mécanisme par naissance et propagation

Normalement, (Eq.I. 43) est utilisée dans le cas d'un ordre cinétique inférieure à 2. Dans le cas d'un ordre cinétique supérieur à 2, il s'agit d'un mécanisme de naissance et propagation qui peut être exprimé par :

$$G = \alpha_1 \sigma^{5/6} \exp\left[-\frac{\beta_1}{\sigma}\right] \quad (\text{Eq.I. 45})$$

- α_1, β_1 sont des constantes cinétiques de croissance.

1.6.2. Croissance cristalline contrôlée par le transfert de matière

Quand le processus de transfert de matière est plus lent que le processus d'intégration dans le réseau cristallin, la concentration de la solution sur la surface du cristal est pratiquement égale à la concentration de saturation. L'équation de processus de transfert de matière est exprimée par :

$$R = k_d s = k_d (C - C_e) \quad (\text{Eq.I. 46})$$

Avec (Eq.I. 42), on peut obtenir :

$$G = \frac{k_d \phi_s}{3\phi_V \rho_c} s \quad (\text{Eq.I. 47})$$

- k_d est le coefficient de transfert de matière.

Avec (Eq.I. 44), la constante cinétique de croissance peut être exprimée comme :

$$k_G = \frac{k_d \phi_s}{3\phi_V \rho_c} \text{ avec } g = 1 \quad (\text{Eq.I. 48})$$

Dans le cas des cristallisoirs agités, k_d peut être calculée par une corrélation [10] :

$$\frac{k_d L}{D} = 2 + 0,52 \left[\frac{\rho L^{4/3} \varepsilon^{1/3}}{\mu} \right]^{0,52} \left[\frac{\mu}{\rho D} \right]^{0,33} \quad (\text{Eq.I. 49})$$

- D est le coefficient de diffusion moléculaire de la substance qui cristallise,
- μ est la viscosité de la solution,
- ρ est la densité de la solution,
- ε est la puissance spécifique consommée.

La température joue un rôle important sur la vitesse de diffusion et certainement sur la vitesse de croissance cristalline dans le ca présent. Le coefficient de diffusion peut être calculé par la relation suivante [11] :

$$D = \frac{kT}{4\pi\mu d_n} \quad (\text{Eq.I. 50})$$

- k est la constante de Boltzmann,
- T est la température absolue,
- μ est le potentiel chimique de substance qui cristallise,
- d_n est le diamètre approché de nucléi.

d_n peut être calculé par la relation suivante :

$$d_n = \left[\frac{6V_m}{\pi N_A} \right]^{1/3} \quad (\text{Eq.I. 51})$$

- V_m est le volume moléculaire des particules,

Le processus de transfert de matière est la limite de la croissance cristalline quand la température est relativement haute.

1.6.3. Influence simultanée des processus élémentaires

Souvent les deux processus de croissance cristalline ont des vitesses du même ordre de grandeur et la vitesse globale peut être exprimée par (Eq.I. 44), mais on ne peut pas qualifier le rôle de chaque processus de croissance cristalline par cette équation. En général, quand les vitesses de ces deux processus sont comparables, la concentration de la substance qui cristallise sur la surface de cristal C_s est différente de la concentration de saturation C_e ou la concentration de la substance qui cristallise dans la solution C . Ainsi pour les deux processus, on a les expressions suivantes :

$$G = k_C(C_s - C_e)^g \text{ et } G = \frac{k_d\phi_s}{3\phi_V\rho_c}(C - C_s) \quad (\text{Eq.I. 52})$$

Avec ces deux équations, on peut déterminer les deux inconnues C_s et G , et l'influence de chaque processus élémentaire est quantifiée par le facteur d'efficacité suivant :

$$\eta = \frac{(C_s - C_e)^g}{(C - C_e)^g} \quad (\text{Eq.I. 53})$$

η est le facteur d'efficacité qui représente un ratio de la vitesse réelle de croissance cristalline sur la vitesse de croissance cristalline en l'absence de transfert de matière. Quand le processus de transfert de matière contrôle la croissance cristalline, $C_s \approx C_e$ et $\eta \approx 0$. Quand le processus d'intégration contrôle

la croissance cristalline, $C_s \approx C$ et $\eta \approx 1$. η peut être aussi exprimé par le nombre de Damköhler «Da » qui est une grandeur importante du procédé.

$$Da = \frac{k_G(C - C_e)^g}{\frac{k_d \phi_s}{3\phi_v \rho_c} (C - C_e)} = \frac{3\phi_v k_G \rho_c}{\phi_s k_d} (C - C_e)^{g-1} \quad (\text{Eq.I. 54})$$

$$Da \cdot \eta + \eta^{1/g} = 1 \quad (\text{Eq.I. 55})$$

La variation du coefficient d'efficacité en fonction du nombre de Damköhler est présentée dans la Figure I. 8 :

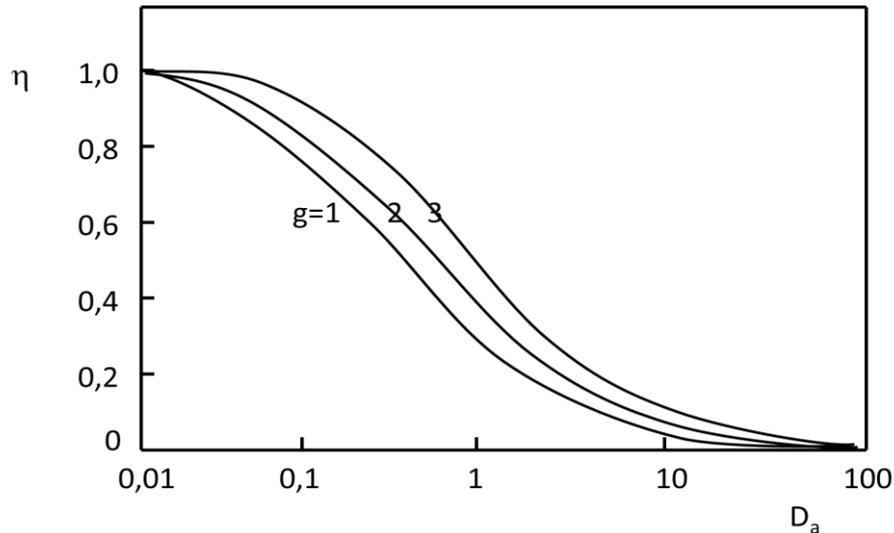


Figure I. 8: Coefficient d'efficacité de cristallisation en fonction du nombre de Damköhler

Pour $Da \leq 0,01$, on a le régime d'intégration, pour $Da \geq 100$, on a le régime de transfert de matière, tandis que pour $0,01 \leq Da \leq 100$, le régime est intermédiaire.

(Eq.I. 41) est basé sur une hypothèse que la vitesse de croissance cristalline est identique dans tous les sens dans le cas du processus d'intégration contrôlé [12]. Mais la loi de McCabe ne convient pas dans certains cas : la vitesse de croissance dépend de la taille des cristaux et deux cristaux de même taille peuvent avoir des vitesses de croissance cristalline différentes. Ce phénomène est lié à la densité des dislocations à la surface des cristaux et au faciès des cristaux.

En plus des paramètres évoqués ci-dessus, il y a encore d'autres paramètres qui peuvent influencer le mécanisme de croissance cristalline :

- L'impureté peut réduire la constante cinétique de croissance par l'adsorption sur la surface du cristal, et elle peut aussi modifier sa morphologie.
- L'agitation peut augmenter la vitesse de nucléation ainsi que la vitesse de croissance cristalline.
- La viscosité du solvant peut réduire évidemment le processus de transfert de matière et donc la cinétique de croissance. Il est certain que le solvant est la première impureté dans le procédé de cristallisation et de précipitation.

1.7. Agglomération

L'agglomération est un phénomène très important dans le procédé de cristallisation et précipitation. Elle est favorisée pour des sursaturations faibles alors que la nucléation et la croissance cristalline sont fortement ralenties. Elle représente un phénomène de collision et de collage entre des particules dans la suspension de cristaux. L'agglomération peut influencer la distribution de taille des particules, et la qualité physique du produit. Il faut distinguer 3 types de processus d'agglomération [8] :

- La floculation intervient quand la force de cohésion est faible, elle est favorisée en présence de flocculant qui assure le pontage entre les particules primaires.
- L'agglomération propre réunit plusieurs particules par une croissance cristalline en présence d'une faible sursaturation. Le lien entre les particules primaire est renforcé par la formation d'un pont cristallin.
- L'agrégation intervient avec des forces intermédiaires en l'absence de sursaturation.

En cristallisation ou précipitation, l'agglomération est simplement présentée comme un phénomène favorisé en présence de sursaturation ou une agrégation purement physique sans sursaturation. Trois étapes sont définies en agglomération : la rencontre de deux particules, le contact de ces deux particules et la formation d'un pont cristallin entre ces deux particules en présence de sursaturation.

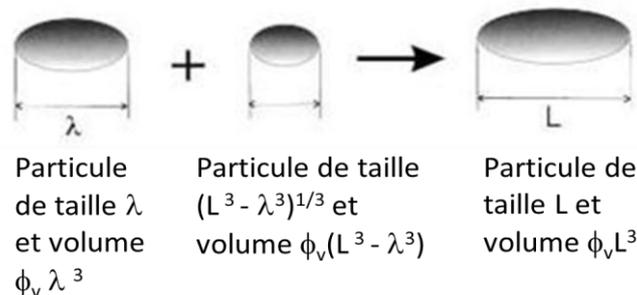


Figure I. 9: Agglomération entre deux particules de taille λ et $(L^3 - \lambda^3)^{1/3}$ pour former une particule de taille L

Selon l'hypothèse présentée dans la Figure I. 9, la vitesse d'agglomération est définie par rapport aux moments [8] :

$$r_A = \int_0^\infty \int_0^\infty \left[\frac{1}{2} (L^3 + \lambda^3)^{k/3} - L^3 \right] \beta(L, \lambda) \Psi(L) \Psi(\lambda) dL d\lambda \quad (\text{Eq.I. 56})$$

- r_A est la vitesse d'agglomération exprimée par rapport aux moments
- L, λ sont la taille des particules,
- $\beta(L, \lambda)$ est le noyau d'agglomération,
- $\Psi(L), \Psi(\lambda)$ sont des distributions de taille en nombre.

Deux mécanismes d'agglomération sont développés [13] : l'agglomération péricinétique et l'agglomération orthocinétique.

1.7.1. Agglomération péricinétique

Ce phénomène est lié des particules très petites, généralement nanométriques, qui sont insensibles à la turbulence. Ainsi le contact entre les particules est maîtrisé par le mouvement Brownien. Lorsque la taille des particules est inférieure à la microéchelle de Kolmogorov, les particules sont insensibles aux turbulences du liquide [14].

$$L_k = \left[\frac{\nu^3}{\varepsilon} \right]^{1/4} \quad (\text{Eq.I. 57})$$

- ν est la viscosité cinématique,
- ε est l'énergie dissipée.

Dans ce cas, le noyau d'agglomération est exprimé par la relation suivante [15] :

$$\beta(L, \lambda) = \frac{2kT}{3\pi\mu} \frac{(L + \lambda)^2}{L\lambda} \quad (\text{Eq.I. 58})$$

1.7.2. Agglomération orthocinétique

Dans ce cas, la fréquence de contact est liée à la turbulence et le phénomène dépend donc fortement de l'agitation dans le réacteur. Le noyau d'agglomération est exprimé par :

$$\beta(L, \lambda) = \frac{1}{6} \dot{\gamma} \left[\frac{L + \lambda}{2} \right]^3 \quad (\text{Eq.I. 59})$$

- $\dot{\gamma}$ est le gradient de vitesse d'agitation en régime turbulent $\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}}$ [16].

1.8. Brisure

La brisure est un phénomène mécanique, dont les causes sont soit les chocs entre les particules et le mobile d'agitation ou la paroi, soit les contraintes de cisaillement exercées par le fluide sur les cristaux ou les agglomérats. Ainsi la brisure est maîtrisée par les conditions hydrodynamiques. La différence entre la brisure et l'attrition est la taille des fragments associés. Généralement la brisure est définie pour les agglomérats et l'attrition est associée aux noyaux. Par ailleurs, les turbines créant une zone de cisaillement provoquent de la brisure, tandis que les hélices favorisent l'agglomération. La sursaturation ne joue aucun de rôle dans le phénomène de brisure. Comme l'agitation favorise la brisure, mais aussi l'agglomération, il est difficile de prédire l'effet d'agitation.

1.9. Mûrissement d'Ostwald

En cristallisation ou en précipitation, le mûrissement d'Ostwald est un phénomène qui concerne la dissolution des petites particules. Le soluté est récupéré par les grosses particules par croissance cristalline. Il est favorisé pour des distributions de particules de taille différente.

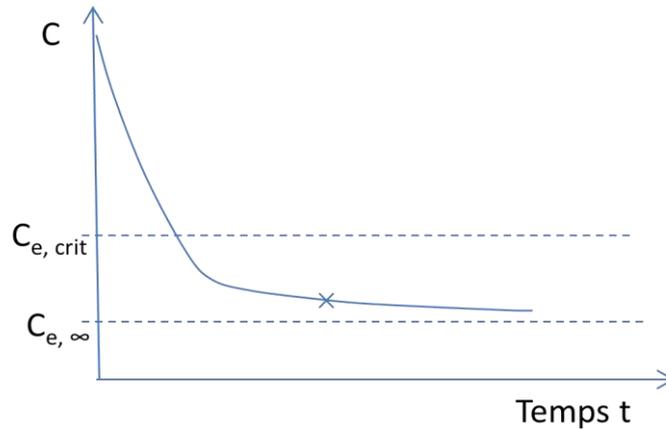


Figure I. 10: Evolution de la sursaturation au cours d'une cristallisation.

Selon (Eq.I. 6), nous avons donc :

$$C_e(L) = C_{e,\infty} \exp \frac{A}{L_{cr}} \quad (\text{Eq.I. 60})$$

- $C_e(L)$ est la solubilité des particules de taille L ,
- $C_{e,\infty}$ est la solubilité des particules de taille infinie,
- A est une constante de l'ordre 10^{-8} .

Parce que A est généralement de l'ordre 10^{-8} , quand la taille des particules est au-dessus de 10^{-5} m ($10\mu\text{m}$), le mûrissement d'Ostwald est insignifiant. En pratique, on suppose que la taille critique infinie est $10\mu\text{m}$. Pour les particules avec une taille au dessus de L_{cr} , la solution est sursaturée, donc ces particules croissent. Pour les particules avec une taille au dessous de L_{cr} , il faut augmenter la concentration du soluté pour être stable ou grossir, donc elles se dissolvent. Ainsi, il faut remarquer que le phénomène de mûrissement d'Ostwald est favorisé pour les particules sub-micrométriques et disparaît pour des particules de taille supérieure.

1.10. Influence du mélange sur le procédé de précipitation

Pour le procédé de précipitation, un phénomène important est le mélange ou prémélange des solutions réactives. Pour un mélange parfait, la concentration, la température, la pression, l'énergie dissipée et la distribution de taille des particules sont tous homogènes dans le réacteur et on peut estimer tous les mécanismes de précipitation sans prendre en compte la localisation spatiale.

On peut distinguer deux niveaux de mélange : le macromélange correspondant à l'échelle du réacteur, et le micromélange correspondant à l'échelle moléculaire.

1.10.1. Le macromélange

En vérité, même si les solutions réactives sont bien mélangées, il reste encore différentes zones dans le réacteur [8] :

- La zone proche du point d'injection des solutions réactives, où la nucléation primaire est provoquée à cause de la forte sursaturation.
- La zone proche de l'agitateur, où l'énergie dissipée est très forte, ce qui influencera la nucléation secondaire, l'agglomération ou la croissance contrôlée par le transfert de matière.
- Les autres zones au sein du réacteur.

Généralement, on peut utiliser le temps de mélange t_M pour caractériser les propriétés globales hydrodynamiques d'un réacteur agité.

1.10.2. Le micromélange

On suppose que le fluide est constitué d'agrégats qui contiennent les molécules. Une fois le macromélange est réalisé, on peut encore trouver un phénomène hétérogène au niveau des agrégats qui est représenté par le micromélange. Dans le cas de précipitation, cela pose un problème d'hétérogénéité de la concentration des réactifs, de la sursaturation, de la distribution des noyaux ou cristaux, ou de la valeur du pH au niveau moléculaire. Plus important, il y aura une compétition entre le temps de micromélange et le temps de réaction chimique.

Le système réactif de Villiermaux [17] peut être utilisé pour déterminer le temps caractéristique de micromélange t_m .

Quand le temps de micromélange est contrôlé par le transport convectif :

$$t_{m,c} = 17 \sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}} \quad (\text{Eq.I. 61})$$

Quand le temps de micromélange est contrôlé par la diffusion moléculaire :

$$t_{m,d} = 17 \sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}} f(Sc) \quad (\text{Eq.I. 62})$$

Avec :

$$f(Sc) = \frac{Sc}{985 + 0,0175Sc} \quad (\text{Eq.I. 63})$$

- $t_{m,c}$ est la constante de micromélange en convection,
- $t_{m,d}$ est la constante de micromélange en diffusion,
- Sc est le nombre de Schmidt,
- ν est la viscosité cinématique,
- ε est la puissance dissipée.

$$t_m = \max(t_{m,c}, t_{m,d}) \quad (\text{Eq.I. 64})$$

Pour éliminer ou réduire l'influence du micromélange sur la réaction de précipitation, il faut que le rapport du temps d'induction sur le temps caractéristique de micromélange soit plus grand que 10. Si

le temps d'induction est très petit, il faut diminuer le temps caractéristique de micromélange en augmentant l'énergie de dissipation.

1.11. Résumé du chapitre I

L'étude bibliographique sur les mécanismes de cristallisation ou précipitation nous permet de mettre en évidence les nombreux phénomènes qui vont influencer la taille des particules, la distribution de taille des particules, la forme des particules ainsi que la pureté du produit. Par ailleurs, les conditions opératoires telles que l'agitation, le temps de micromélange vont aussi influencer sur la qualité de produit. Dans notre cas, il faut produire des particules nanométriques, donc il faut favoriser la nucléation et réduire la croissance. Comme le temps d'induction est très petit, le micromélange joue un rôle important dans notre cas. Pour éviter l'influence du micromélange, il faut augmenter l'énergie de dissipation. Toutefois, une augmentation de la vitesse d'agitation dans le réacteur entraîne souvent une grande perte d'énergie, ainsi réduire l'influence du micromélange et simultanément diminuer aussi l'énergie apportée simultanément devient un grand problème industriel.

Références bibliographiques

1. B., K.D., *Principles of Chemical Engineering. Third edition (Walker, William H.; Lewis, Warren K.; McAdams, William H.; Gilliland, Edwin R.)*. Journal of Chemical Education, 1938. **15**(5): p. 246-null.
2. Otakar Söhnel, J.g., *Precipitation: Basic Principles and Industrial Applications*. 1992: Butterworth Heinemann, Oxford.
3. Mersmann, A., *Calculation of interfacial tensions*. Journal of Crystal Growth, 1990. **102**(4): p. 841-847.
4. Mersmann, A. and M. Kind, *Chemical engineering aspects of precipitation from solution*. Chemical Engineering & Technology, 1988. **11**(1): p. 264-276.
5. Dirksen, J.A. and T.A. Ring, *Fundamentals of crystallization: Kinetic effects on particle size distributions and morphology*. Chemical Engineering Science, 1991. **46**(10): p. 2389-2427.
6. G.D., B., *Secondary nucleation-a review, in Industrial Crystallization*. , ed. V.J.W. Mullin. 1976, New York: Plenum.
7. John, G., *Industrial crystallization from solution*. Chemical Engineering Science, 1985. **40**(1): p. 3-26.
8. *Crystallization technology handbook*, ed. A. Mersmann. 1995, New York: Marcel Dekker, Inc.
9. Burton, W.K., N. Cabrera, and F.C. Frank, *The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1951. **243**(866): p. 299-358.
10. Armenante Piero M., K.D.J., *Mass transfer to microparticles in agitated systems*. Chemical Engineering Science, 1989. **44**(12): p. 2781-2796.

11. Kind, M. and A. Mersmann, *Methode zur Berechnung der homogenen Keimbildung aus wässrigen Lösungen*. Chemie Ingenieur Technik, 1983. **55**(9): p. 720-721.
12. McCabe, W.L., *Crystal Growth in Aqueous Solutions I: II-Experimental*. Industrial & Engineering Chemistry, 1929. **21**(2): p. 112-119.
13. Smoluchowski, M., *Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen*. Z. Phys. Chem., 1917. **92**: p. 129-168.
14. J., V., *Micromixing Phenomena in Stirred Reactors*, in *Encyclopedia of Fluid Mechanics*. 1986, Gulf Publishing Company: Houston, Texas. p. 233-242.
15. Elimelech M., G.J., Jia X., R.A. Williams, *Particle Deposition and Aggregation - Measurement, Modelling and Simulation*. 1998, Elsevier.
16. Pedocchi Francisco, P.C.I., *Camp and Stein's Velocity Gradient Formalization*. Journal of Environmental Engineering, 2005. **131**(10): p. 1369-1376.
17. Fournier, M.C., L. Falk, and J. Villiermaux, *A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency--Determination of micromixing time by a simple mixing model*. Chemical Engineering Science, 1996. **51**(23): p. 5187-5192.

Chapitre II

Les nanoparticules de magnétite : généralités, méthodes de synthèse et domaines d'application

Chapitre II. Les nanoparticules de magnétite : généralités, méthodes de synthèse et domaines d'application

Ce chapitre a pour objectif de présenter les généralités, les propriétés et les applications des nanoparticules et plus particulièrement les méthodes de synthèse des nanoparticules de magnétite ainsi que des applications potentielles. Plus important, pourquoi et comment fabrique-t-on aujourd'hui les nanoparticules de magnétite par un procédé de précipitation.

2.1. Généralité sur les nanoparticules

La technologie des nanosciences naît à la fin du 20^e siècle. Son sens de base est dans la gamme de taille nanométrique lié à la compréhension et à la transformation de la nature, par des opérations et arrangements directs sur des atomes et des molécules pour créer de nouvelles substances. Au cours des dix dernières années, il y a eu beaucoup d'intérêt pour les nanomatériaux, qui incluent des structures avec une dimension généralement entre 1 nm et 100nm. La capacité de contrôler la composition, la structure, les propriétés et la fonction des matériaux à l'échelle nanométrique peuvent donner une possibilité de produire des nanomatériaux qui peuvent être appliqués dans de nombreux domaines, par exemple, la chimie, la physique, l'électronique, la mécanique, et la biotechnologie. Après l'invention du microscope à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscope : STM) par Gerd K. Binnig et Heinrich Rohrer en 1985, la nanotechnologie a connu une plus grande impulsion [1]. Les propriétés uniques et l'amélioration des performances des nanomatériaux sont déterminées par leur taille, leur structure de surface et les interactions inter-particulaires. Le rôle de la taille des particules est comparable à la composition chimique des particules, en ajoutant un autre paramètre flexible pour concevoir et contrôler leur comportement. Ainsi la taille des nanoparticules est un paramètre important qui modifie les propriétés des matériaux solides.

En général, par rapport aux particules micrométriques ou avec une taille encore plus grande, les nanoparticules ont une surface spécifique plus grande, les atomes sont plus nombreux à la surface des particules, en outre l'énergie surfacique et la tension superficielle augmentent lorsque la taille des particules diminue. Ces différences donnent des caractéristiques spéciales aux nanoparticules.

➤ Effet de surface.

En supposant que les nanoparticules aient une forme sphérique, la proportion d'atomes de surface sur l'ensemble des atomes qui constituent une nanoparticule augmente lorsque la taille des particules diminue (**Tableau II. 1**). En dimension macroscopique, les atomes de surface des particules sont négligeables par rapport à l'ensemble des atomes qui constituent les particules. Dans ce cas, les atomes de surface n'influencent pas les propriétés des particules. Tandis que quand la taille des particules

diminue jusqu'à une dimension nanométrique, la proportion des atomes en surface prend une place de plus en plus importante et qui ainsi jouent un rôle plus en plus important jusqu'à changer les propriétés des nanoparticules, par exemple, l'énergie spécifique de surface γ . Ainsi l'augmentation de la proportion des atomes en surface des particules va élever la réactivité chimique des particules, et de plus va influencer la forme d'équilibre d'un cristal, et donc changer la morphologie des nanoparticules.

Tableau II. 1 la relation entre la taille des particules et le nombre d'atomes en surface [2]

Taille des particules (nm)	Nombre d'atomes par particule	Le pourcentage du nombre d'atomes en surface des particules (%)
10	$3,0 \cdot 10^4$	20
5	$4,2 \cdot 10^3$	50
4	$4,0 \cdot 10^3$	60
2	$2,5 \cdot 10^2$	80
1	30	99

➤ Effet dimensionnel

Lorsque la taille des particules diminue jusqu'au cadre nanométrique, au-dessous d'une certaine taille critique, certaines propriétés de particules varient conformément à la dimension de particules. Les changements par rapport aux particules macrométriques se présentent dans plusieurs domaines [3] :

- ✓ Thermodynamique : En condition donnée, le point de fusion est une température fixe. Mais quand la taille des particules est assez petite, notamment au-dessous de 10 nm, la température du point de fusion diminue lorsque la taille des particules diminue. Par exemple, en dimension macrométrique, le point fusion de l'or est 1064°C et diminue jusqu'à 27°C lorsque la taille des particules d'or atteint 10nm.
- ✓ Optique : Quand la taille des particules d'or est inférieure à la longueur d'onde optique, l'or perd son lustre et il apparaît de couleur noire. En fait, toutes les particules métalliques nanométriques apparaissent en noir. Plus la taille diminue, plus la couleur s'assombrit. En effet, la réflectivité de lumière est très faible, généralement inférieure à 1%.
- ✓ Magnétique : Le champ coercitif augmente avec la diminution de la taille des particules jusqu'à l'échelle micrométrique (la taille critique du domaine de Weiss). En revanche quand la taille des particules continue à diminuer, le champ coercitif décroît de façon extrêmement rapide. Une fois que l'énergie thermodynamique est supérieure à l'énergie de la barrière d'anisotropie magnétique, le champ coercitif devient nul et c'est le phénomène qu'on appelle « superparamagnétisme ».

✓ Mécanique : En dimension nanométrique, une hausse de la limite d'élasticité est observée et les nanoparticules ont donc une bonne ductilité. Les nanoparticules ont aussi une dureté extrêmement grande.

✓ Electronique : La résistance électrique augmente quand la taille des particules diminue en raison de la proportion importante d'atomes en surface des particules.

Les nanoparticules de magnétite ont encore des propriétés spéciales comme la superconductivité, des propriétés diélectrique, acoustique et hydrodynamique.

➤ Effet de confinement quantique

Lorsque la dimension des particules est extrêmement petite jusqu'à nanométrique, la densité d'état électronique des atomes et des molécules est discrète. Une petite quantité d'atomes constitue une boîte quantique où l'espacement entre deux niveaux énergétiques est calculé selon l'espace de Kubo [4] :

$$\delta = \frac{3E_f}{2N_a} \quad (\text{Eq.II. 1})$$

- δ est l'espace de Kubo,
- N_a est le nombre d'atomes dans une boîte quantique,
- E_f est l'énergie du niveau de Fermi.

(Eq.II. 1) indique que quand N_a est assez petit, c'est-à-dire que la taille des particules est assez petite, la différence d'énergie entre deux niveaux devient très grande. Quand δ est plus grand que l'énergie électrostatique ou l'énergie lumineuse, les propriétés électronique ou optique vont beaucoup changer. Par exemple, l'argent est un bon conducteur en dimension macrométrique. Mais à la température de 1K, quand la taille des particules d'argent est inférieure à 14nm, l'argent devient non-conducteur.

2.2. Les nanoparticules magnétiques

Dans ce travail, nous nous intéressons tout particulièrement aux nanoparticules de magnétite, qui constituent un des domaines de recherche les plus importants parmi les nanoparticules magnétiques. Les nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) sont beaucoup étudiées en raison de leurs nombreuses applications : fluide magnétique, catalyseur, stockage de données, biomédecine et nano-adsorbant pour le génie de l'environnement.

La **Figure II. 1** représente le diagramme de Pourbaix du Fer qui permet de déterminer la direction du processus électrochimique et l'état d'équilibre des composés métalliques en fonction du potentiel d'électrode dans une solution à différentes valeurs de pH à 25°C.

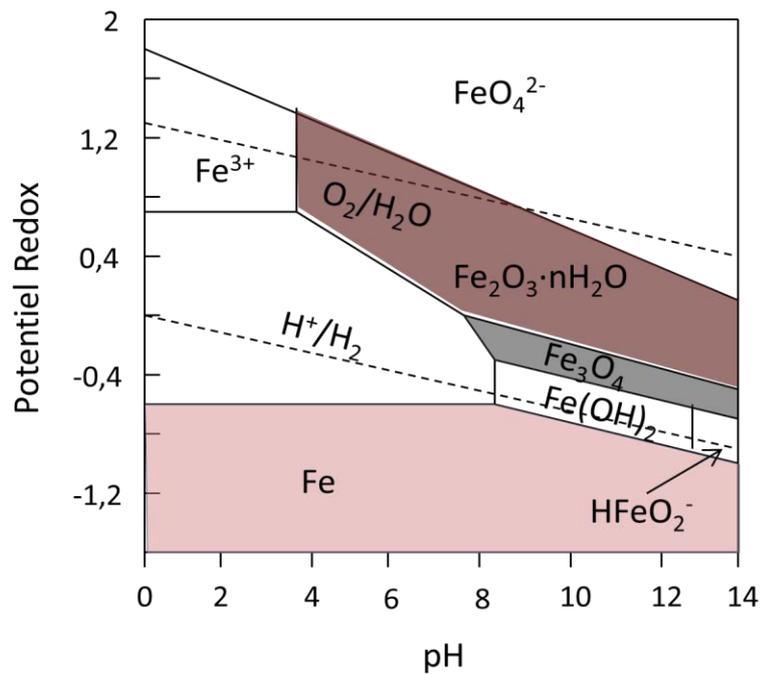


Figure II. 1: Diagramme de Pourbaix du Fer

La **Figure II. 2** présente deux mécanismes principaux de formation des oxydes de fer, soit par la précipitation directe à partir de solutions d'ion Fe^{2+} ou Fe^{3+} , soit par une transformation à partir d'un autre oxyde de fer [5].

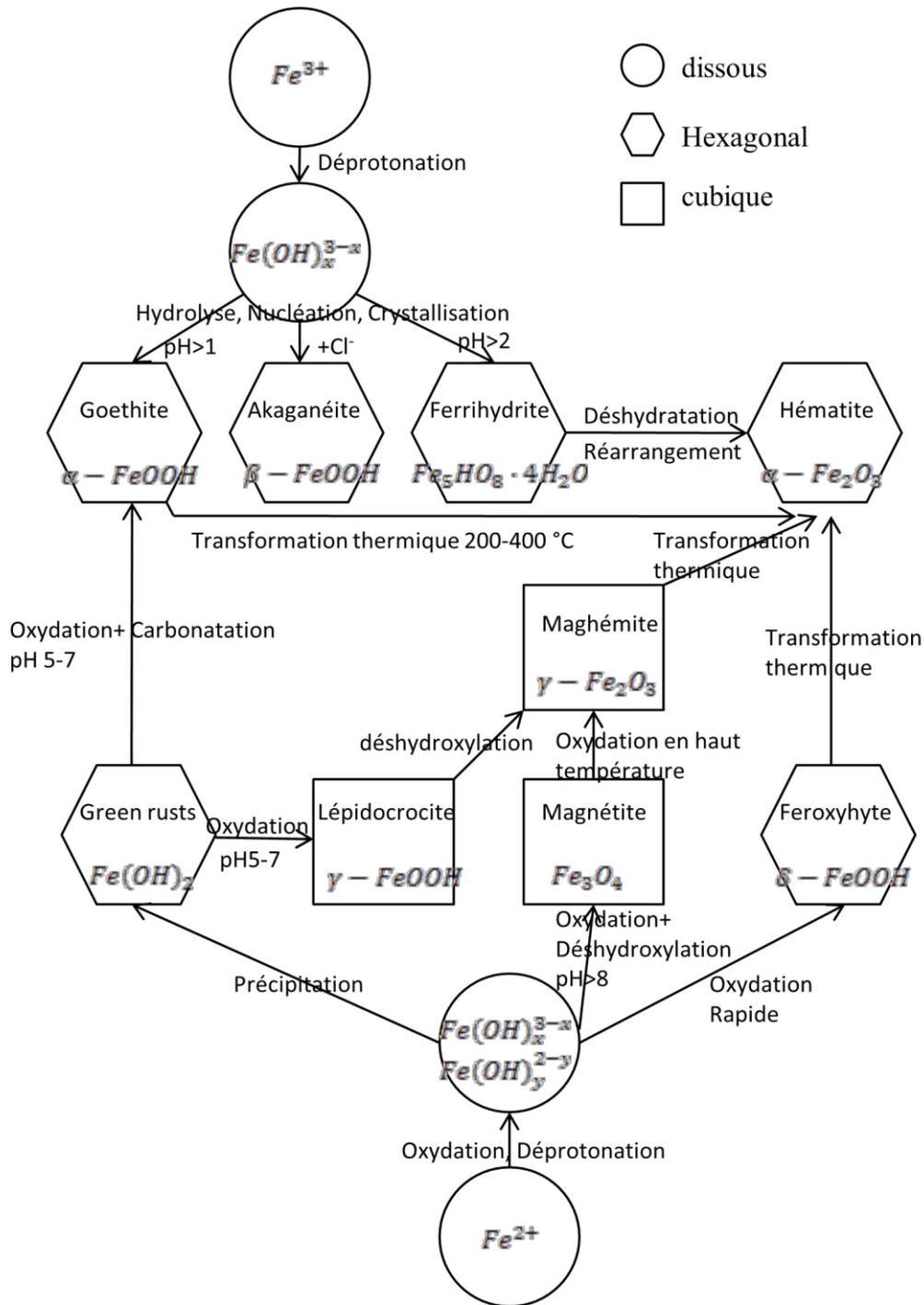


Figure II. 2: Schéma des voies de formation ou de transformation des oxydes de fer

Même si les oxydes de fer et les hydroxydes de fer sont largement étudiés depuis longtemps, avec de nombreuses recherches en cours dans ce domaine, les mécanismes détaillés de synthèse ne sont pas tous bien compris en raison des phénomènes complexes d'oxydation et d'hydrolyse.

Selon les **Figure II. 1** et **Figure II. 2**, la valeur de pH du milieu et la réaction d'oxydation sont deux paramètres importants qui vont fortement influencer la formation et/ou la transformation des oxydes de fer. Ainsi pour réduire ou éviter l'impureté du produit, il faut bien contrôler la valeur de pH du milieu et la présence d'oxygène.

2.3. Propriétés spéciales des nanoparticules magnétiques

Par rapport aux autres nanomatériaux, les nanoparticules magnétiques ont une unique propriété magnétique qui développe des performances non seulement dans les domaines d'application classique mais aussi vers de nouveaux domaines d'application.

2.3.1. Domaine de Weiss

La propriété magnétique est différente selon que les particules sont micrométriques ou nanométriques. Tout d'abord il faut définir la taille critique du monodomaine des particules magnétiques (appelé aussi domaine de Weiss). Il est déjà bien connu que dans une nanoparticule ferromagnétique, il existe une structure de multi-domaines, et chaque domaine représente une zone d'aimantation uniforme. Les parois des domaines se forment dû à la barrière d'énergie d'anisotropie.

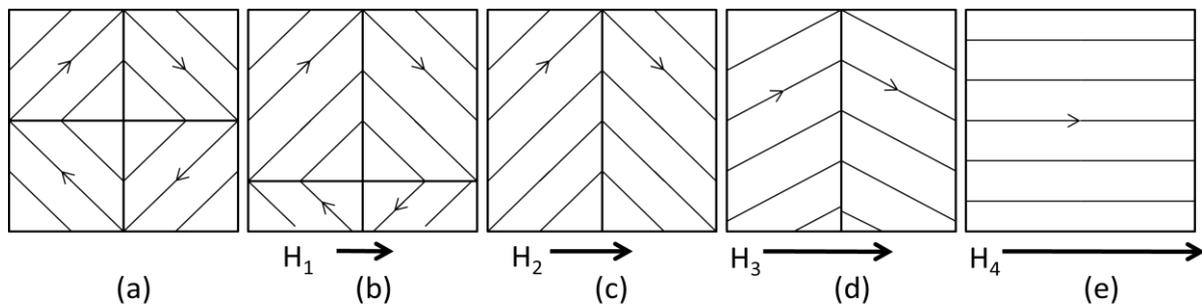


Figure II. 3: Schéma du mécanisme d'aimantation de domaine magnétique (le champ magnétique extérieur $H_4 > H_3 > H_2 > H_1$)

La **Figure II. 3** représente le mécanisme d'aimantation du domaine des particules ferromagnétiques. Les petits carreaux représentent les monodomaines. Dans la configuration (a), il n'y a pas de champ magnétique extérieur appliqué, la direction d'aimantation du monodomaine se place aléatoirement à cause de l'effet d'activation thermique. Dans la configuration (b), un champ magnétique extérieur faible H_1 est appliqué et il influence l'aimantation du monodomaine, qui a une direction différente du champ magnétique extérieur, et qui oriente la direction d'aimantation vers le même sens que le champ magnétique extérieur. Plus le champ magnétique extérieur appliqué est fort, plus les monodomaines orientent leur direction d'aimantation vers le sens énergétiquement le plus coûteux (la direction du champ magnétique extérieur), afin de minimiser l'énergie d'anisotropie (de la configuration (b) à la configuration (d)). Quand le champ appliqué est assez fort pour franchir l'énergie thermique, toutes les directions du domaine s'alignent sur la direction de champ extérieur (la configuration (e)) et l'aimantation des particules devient saturée avec une aimantation à saturation M_S . M_S est donc égale à l'ensemble d'aimantation de tous les domaines. C'est pourquoi les nanoparticules avec des monodomaines donnent un champ coercitif beaucoup plus haut que les particules macro ou

micrométriques. En supposant que les particules soient de forme sphérique, la taille critique du domaine D_c peut être calculée simplement par l'équation suivante [6] :

$$D_c = 18 \frac{\sqrt{AK_{eff}}}{\mu_0 M_S^2} \quad (\text{Eq.II. 2})$$

- A est la constante d'échange
- K_{eff} est la constante d'anisotropie uni-axiale effective,
- μ_0 est la perméabilité du vide ($4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N} \cdot \text{A}^{-2}$),
- M_S est l'aimantation à saturation.

Au-dessous de cette taille critique, les nanoparticules sont spontanément aimantées. Lorsque la taille des particules diminue, l'énergie thermique joue un rôle plus en plus important. Dans le cas du Fe_3O_4 , la taille critique est 128 nm [7]. Pour un système uni-axial, A représente l'interaction d'échange et est proportionnelle à la température de Curie T_C :

$$A \propto Nk\xi^2 T_C \quad (\text{Eq.II. 3})$$

- N est le nombre d'atomes par unité de volume,
- ξ est la distance entre atomes voisins.
- Quand $T < T_c$, l'effet thermique est négligeable sur l'aimantation qui est donc ordonnée. Les particules ferromagnétiques ont une aimantation rémanente en l'absence du champ extérieur.
- Quand $T > T_c$, l'aimantation devient désordonnée puisque l'activation thermique est ici très importante. Les particules deviennent paramagnétiques et n'ont pas d'aimantation rémanente une fois que l'excitation du champ magnétique extérieur est annulée. Une fluctuation de l'aimantation est donnée par l'effet thermique :

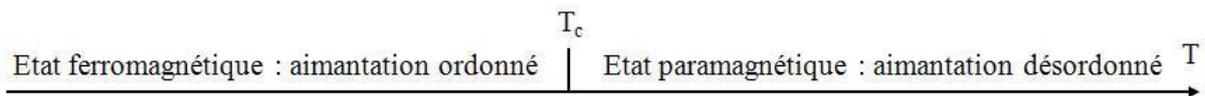


Figure II. 4: Température de Curie

2.3.2. Superparamagnétisme

Pour des nanoparticules et en l'absence de champ extérieur, quand la taille des particules continue à diminuer jusqu'à une taille assez petite, l'énergie thermique ($k_B T$) peut dépasser l'énergie anisotropique $E = K_{eff} V$. Le temps caractéristique τ de franchissement d'énergie barrière est représenté par l'expression de Néel-Brown [8] :

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{E}{k_B T}\right] = \tau_0 \exp\left[\frac{K_{eff} V}{k_B T}\right] \quad (\text{Eq.II. 4})$$

- τ_0 est le temps intrinsèque de retournement de l'aimantation, de l'ordre de 10^{-9} s.
- k_B est la constante de Boltzmann,

- V est le volume de la particule,
- T est la température.

Le temps de mesure t_m est associé avec la technique de mesure utilisée, par exemple, pour le magnétomètre à SQUID, t_m est environ 100s ; mais dans le cas de la spectrométrie Mössbauer, t_m est environ 10^{-8} s.

- Quand la taille de particules est assez grande, τ sera très grand car V dépend de la taille des particules. C'est un phénomène qui est appelé l'état bloqué.
- Quand la taille des particules est très petite, τ sera plus petit que le temps de mesure t_m , l'aimantation de la particule fluctue avec l'énergie thermique. La particule n'apparaît plus dans l'état ferromagnétique mais dans l'état paramagnétique. C'est un phénomène qui est appelé l'état superparamagnétique.

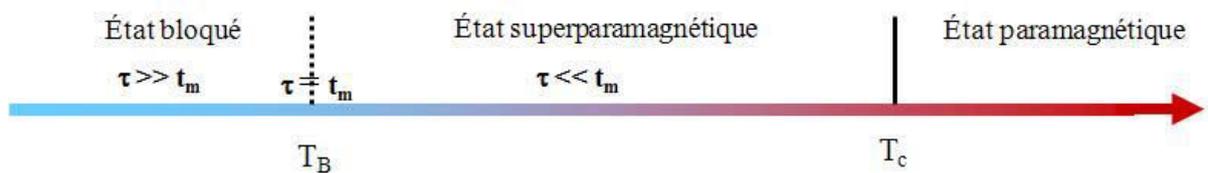


Figure II. 5: L'influence de la température

T_B est la température de blocage qui est obtenue quand $\tau = t_m$. En connaissant le temps de mesure, la température de blocage peut être facilement calculée :

$$T_B = \frac{K_{eff}V}{k_B \ln(t_m/\tau_0)} \quad (\text{Eq.II. 5})$$

Dans le cas d'une mesure avec le magnétomètre à SQUID, où t_m est égal à 100s, avec $\tau_0 \approx 10^{-9}$ s, l'expression de T_B est simplifiée :

$$T_B = \frac{K_{eff}V}{25k_B} \quad (\text{Eq.II. 6})$$

Selon (Eq.II. 5), la température de blocage dépend de la constante d'anisotropie, de la taille de particule, du temps de mesure et du champ magnétique appliqué.

2.4. Généralité sur les techniques de synthèse des nanoparticules

Depuis ces dix dernières années, de nombreuses techniques ont été développées pour fabriquer des nanomatériaux. Comment choisir une technique appropriée pour fabriquer un nanomatériau de qualité contrôlée et quels sont les avantages et les inconvénients de ces techniques devient un grand problème quand on produit des nanoparticules à l'échelle industrielle. Il y a une règle évidente en raison du fort rapport surface sur volume induit par la taille nanométrique, auquel cas l'interaction entre les atomes de surface et le milieu extérieur ne peut pas être négligeable. Ainsi bien contrôler la taille de particule et maîtriser l'interface des particules devient un critère important quand on choisit la technique de

fabrication. Il existe plusieurs techniques de classification selon les conditions de synthèse : procédé en phase gazeuse, procédé en phase liquide et procédé en phase solide. Et selon la méthode de synthèse : méthode physique, méthode physico-chimique et méthode chimique. En résumé, il y a deux sens d'approche : « bottom-up » et « top-down » [9]. L'approche « top-down » est faite à partir d'un matériau massif qui a une dimension supérieure au micromètre, et en revanche l'approche « bottom-up » est faite à partir d'atomes ou molécules qui constituent les nanoparticules par différents processus :

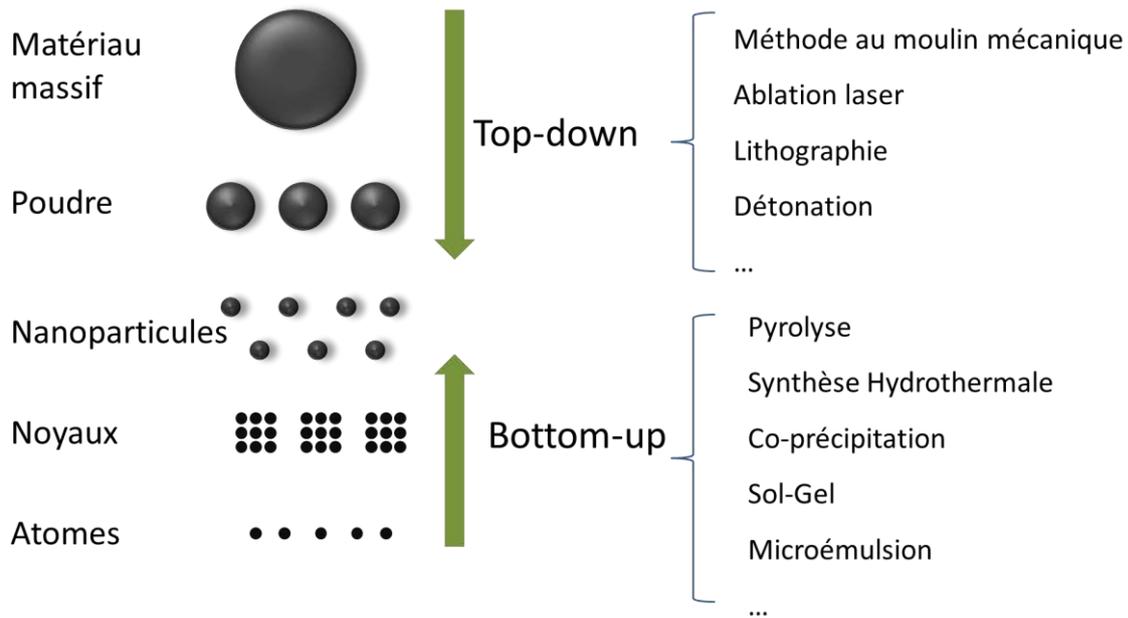


Figure II. 6: Deux approches de fabrication des nanomatériaux

L'approche « top down » permet d'obtenir des nanomatériaux en grande quantité mais souvent la qualité du produit est mal contrôlée (distribution de taille des particules large, défauts structuraux, etc.). L'approche « bottom up » est bien plus étudiée en laboratoire et permet de mieux contrôler la qualité des nanomatériaux (distribution de taille des particules, morphologie, pureté), mais le point faible par rapport à l'approche « top down » est en général la quantité faible de production.

2.5. Méthodes de synthèse des nanoparticules de magnétite

La magnétite (Fe_3O_4 ou $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) est un matériau ferrimagnétique à température ambiante avec une température de Curie T_C de 850K [5]. Il y a deux types de sites de cation dans la structure : la structure tétraédrique pour Fe^{3+} et la structure octaédrique pour Fe^{3+} et Fe^{2+} , qui forment deux sous-réseaux magnétiques indépendants. La différence entre ces deux sous-réseaux magnétiques donne le phénomène de ferrimagnétisme. Le superparamagnétisme apparaît quand la taille des particules est au-dessous de 6 nm [5]. En raison des applications concentrées dans le domaine très sensible de la taille

des particules, les voies intéressantes de synthèse des nanoparticules de magnétite sont normalement les voies chimiques ou physico-chimiques, c'est-à-dire par l'approche « bottom up ».

De nombreuses méthodes ont été mises au point pour synthétiser des nanoparticules de magnétite. Les nanoparticules de magnétite peuvent être obtenues selon différentes voies de synthèse comme la décomposition thermique [10], la micro-émulsification [11], la synthèse sono-chimique [12], l'irradiation ultrasonique [13], l'encapsulation à l'échelle micrométrique [14], la réaction d'oxydation [15], la réaction de réduction [16], la méthode sol-gel [17] ou la co-précipitation [18].

➤ La décomposition thermique.

C'est une technique beaucoup étudiée en laboratoire pour synthétiser des nanoparticules qui peuvent donner des nano-cristaux de taille contrôlée et qui est souvent utilisée pour fabriquer un semi-conducteur de haute qualité. Jana et al. [19] ont publié une méthode de décomposition thermique pour synthétiser les nanoparticules de magnétite (**Figure II. 7**). Dans le système, il y a des sels métalliques d'acides gras, un solvant hydrocarboné (ODE) et un réactif d'activation. La taille des particules est contrôlée par la concentration du sel et la longueur de chaîne de l'acide gras qui influence directement la réactivité. Le temps de réaction est généralement très long et le post-traitement est compliqué. Enfin, il est difficile de mettre en œuvre ce procédé à l'échelle industrielle.

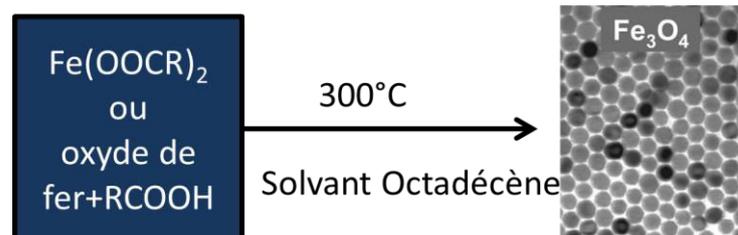


Figure II. 7: Formation de nanocristaux de Fe₃O₄ par décomposition thermique

➤ La microémulsification.

Ce sont des systèmes amphiphiles dont un composé hydrophobe est dispersé dans le milieu aqueux ou vice versa. Ce processus est rendu possible par l'effet de stabilisation lié à l'utilisation d'un tensioactif (et éventuellement la présence d'un co-tensioactif) qui réduit considérablement la tension interfaciale entre l'eau et de les composés hydrophobes. Dans ce procédé, la taille des particules est contrôlée par la taille des gouttelettes de la phase dispersée, donc par le ratio molaire eau/tensio-actif. Dans le travail de Chin et Yaacob [20], un procédé de microémulsification est rapporté avec une réaction d'oxydation d'ions Fe²⁺. HTAB et n-octane sont utilisés pour établir l'émulsion entre la phase aqueuse et la phase organique, et le 1-butanol est utilisé comme co-tensioactif. Deux microémulsions de FeCl₂ et NaOH sont établies et mélangées pendant quelques heures pour réaliser la réaction d'oxydation. Un mélange de phase magnétite et maghémite est obtenu avec une taille de particules inférieure à 10 nm. C'est une méthode convenable pour synthétiser des nanoparticules avec différentes fonctions. La taille des particules peut être contrôlée par le ratio des deux solutions. Toutefois la concentration utilisée

est très basse et ne donnera pas une quantité de produit très élevée. Le post-traitement de lavage est difficile à cause de la présence de tensioactifs.

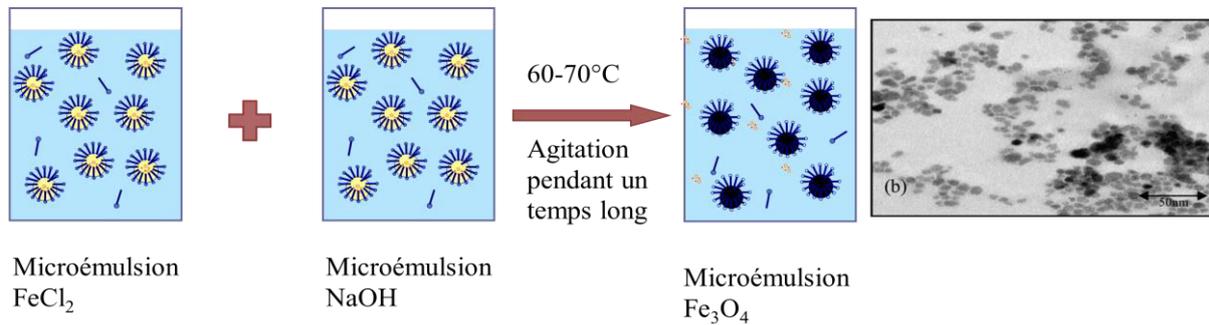


Figure II. 8: Formation de nanocristaux de Fe_3O_4 par microémulsification.

➤ La synthèse sono-chimique.

Le procédé sono-chimique, d'irradiation ultrasonique ou de micro-ondes, est fondé sur le même principe, l'utilisation de haute densité d'ondes d'énergie pour promouvoir les processus chimiques, physiques et mécaniques. L'effet de cavitation acoustique apparaît quand l'amplitude de la phase dépressionnaire est suffisamment grande. Des bulles établies par les phases de compression et de décompression sont créées par la propagation d'ondes de pression dans la solution. L'effet de cavitation acoustique augmente la surface de réaction, donc augmente la vitesse de nucléation. Hong et al. [21] ont publiés une méthode de fabrication des nanoparticules de magnétite en utilisant la technique micro-onde. La méthode chimique de Massart est utilisée et la technique micro-onde est appliquée pour améliorer le vieillissement des particules (Figure II. 9). Mais le résultat n'est pas bien marqué : la taille des particules ne diminue quasiment pas. L'agglomération des particules est atténuée en raison de l'énergie de surface très importante, il subsiste peu d'agrégats.

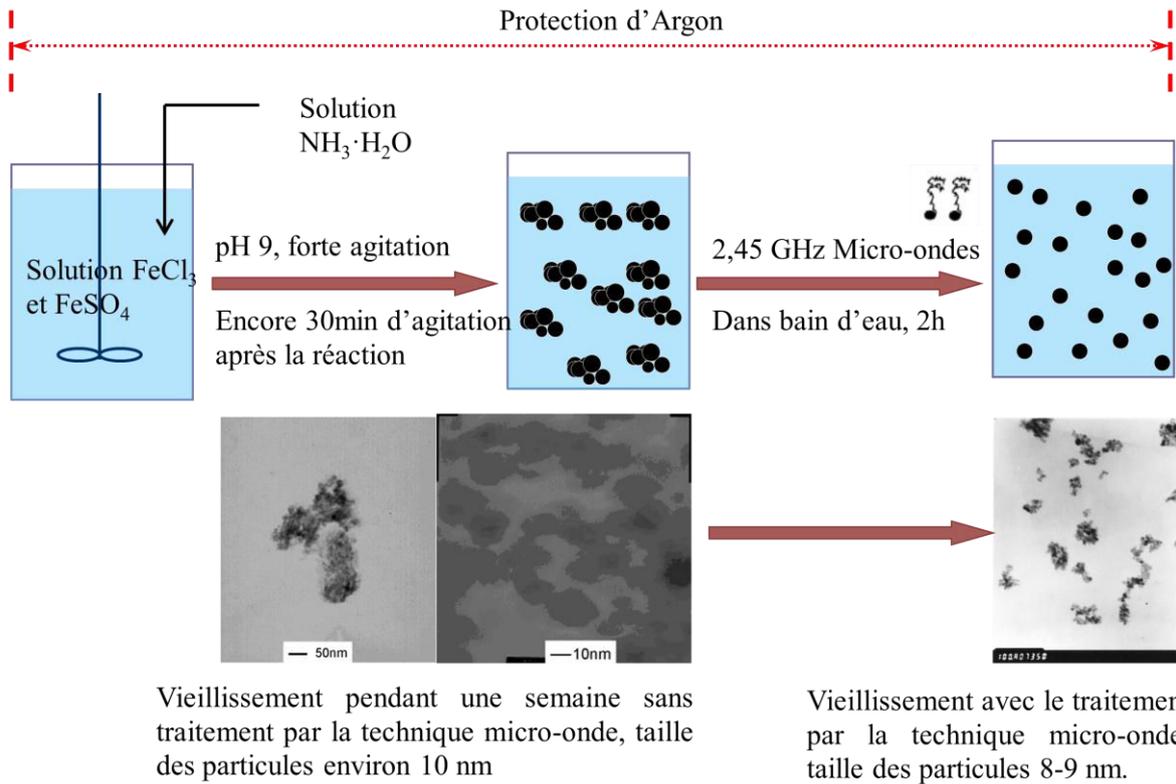
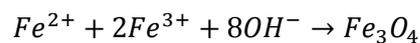
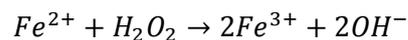
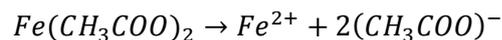
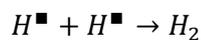


Figure II. 9: Formation de nano-cristaux de Fe_3O_4 par une méthode sono-chimique (micro-onde).

Vijayakumar et al. [12] ont rapporté une méthode de synthèse qui utilise directement les ultrasons pendant la réaction. La **Figure II. 10** montre le schéma de préparation et une photographie des particules obtenues, dont la taille est environ 10 nm. Il existe 3 zones dans la solution pendant la réaction : (1) la zone de cavitation avec une température très haute (quelques cent degrés) et une pression très élevée (quelques cent atm) dans laquelle l'eau est vaporisée et à la suite pyrolysée en radicaux H^\bullet et OH^\bullet . (2) la surface entre la phase liquide et la phase gazeuse où la température est assez haute pour effectuer la décomposition thermique. (3) la phase liquide à température ambiante dans laquelle la réaction d'oxydation entre Fe^{2+} et les radicaux H^\bullet et OH^\bullet s'effectue. Le processus de réaction est le suivant :



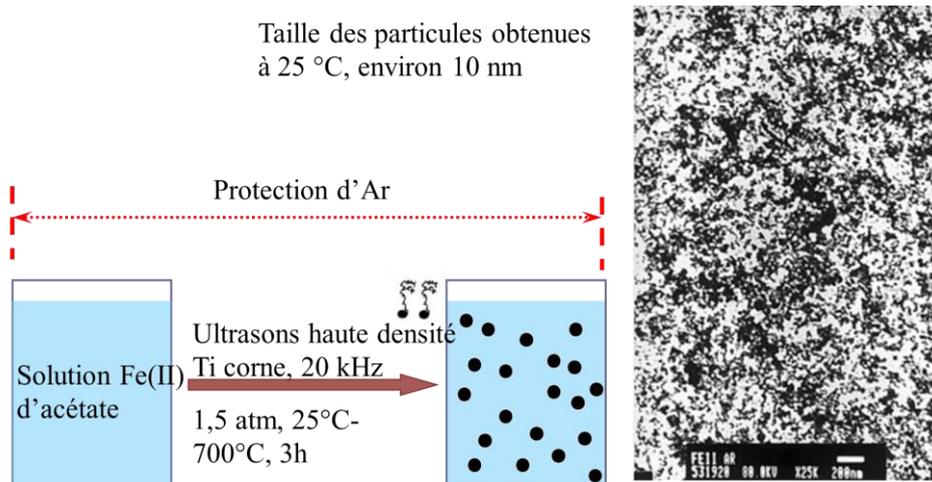


Figure II. 10: Formation de nanocristaux de Fe_3O_4 par une méthode sono-chimique (Ultrasons)

C'est une technique privilégiée pour fabriquer des nanoparticules avec différentes fonctions d'usage pour des applications en biomédecine.

➤ Le procédé sol-gel.

C'est une technique largement utilisée pour produire des nanoparticules d'oxydes métalliques. Tang et al. [22] ont rapporté un travail pour synthétiser des films de nanoparticules de magnétite. La taille des particules obtenues est environ 12 nm (Figure II. 11). Malgré l'apparition de la phase hématite au dessus de 350°C, cette technique présente l'avantage de synthétiser des nanoparticules homogènes en taille, le faible coût de fabrication est aussi un avantage certain.

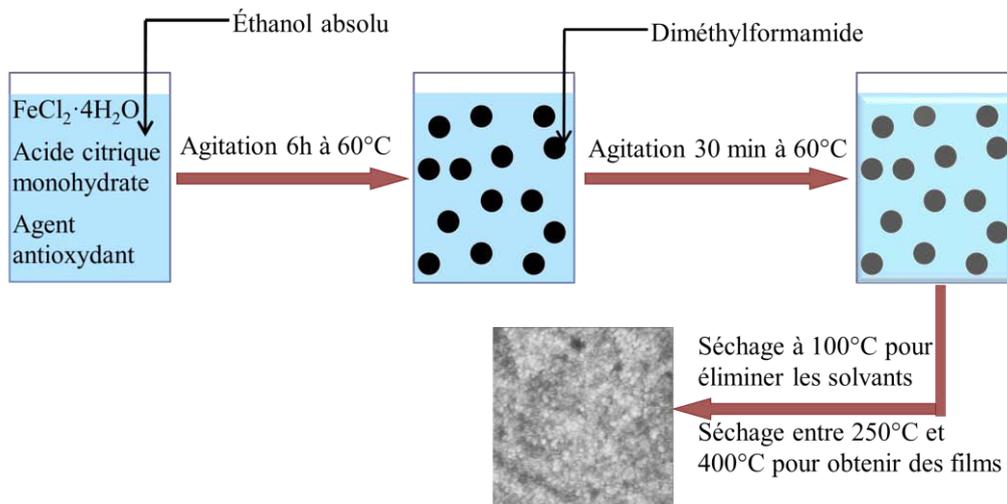


Figure II. 11: Formation de nanocristaux de Fe_3O_4 par la méthode sol-gel

➤ Réaction d'oxydation.

C'est une méthode très utilisée en laboratoire pour produire des nanoparticules de magnétite. Santoyo-Salzar et al. [23] ont fabriqué des nanoparticules de magnétite simplement par une réaction d'oxydation de FeCl_2 . La Figure II. 12 montre que la taille des particules obtenues est environ 25 nm. La morphologie des nanoparticules est quasi sphérique.

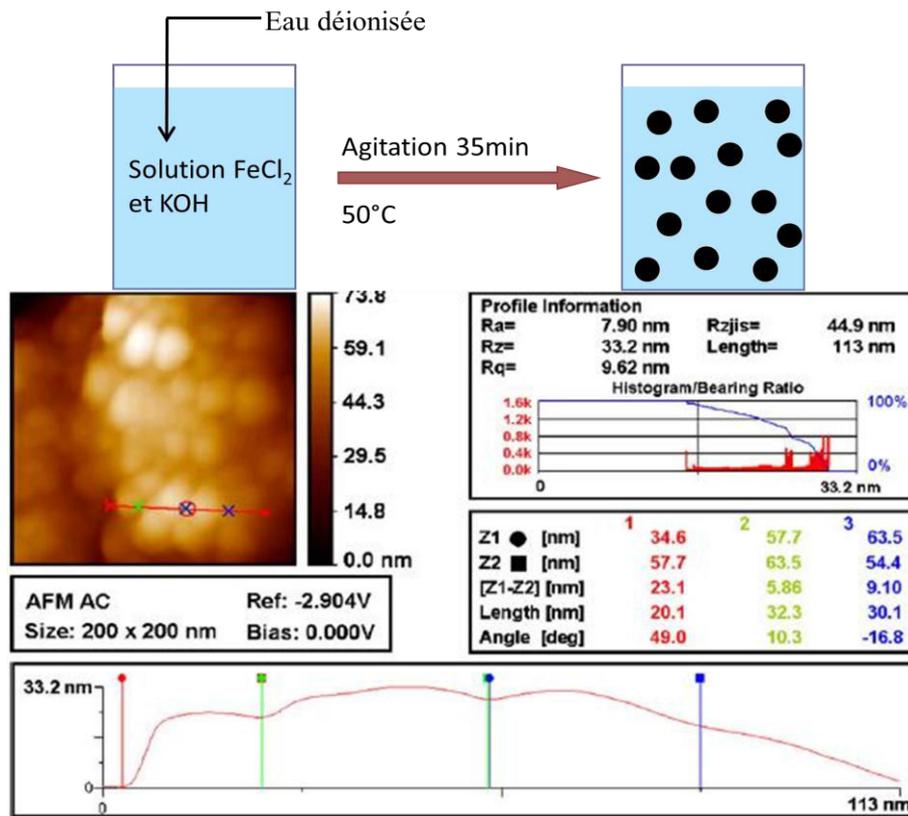
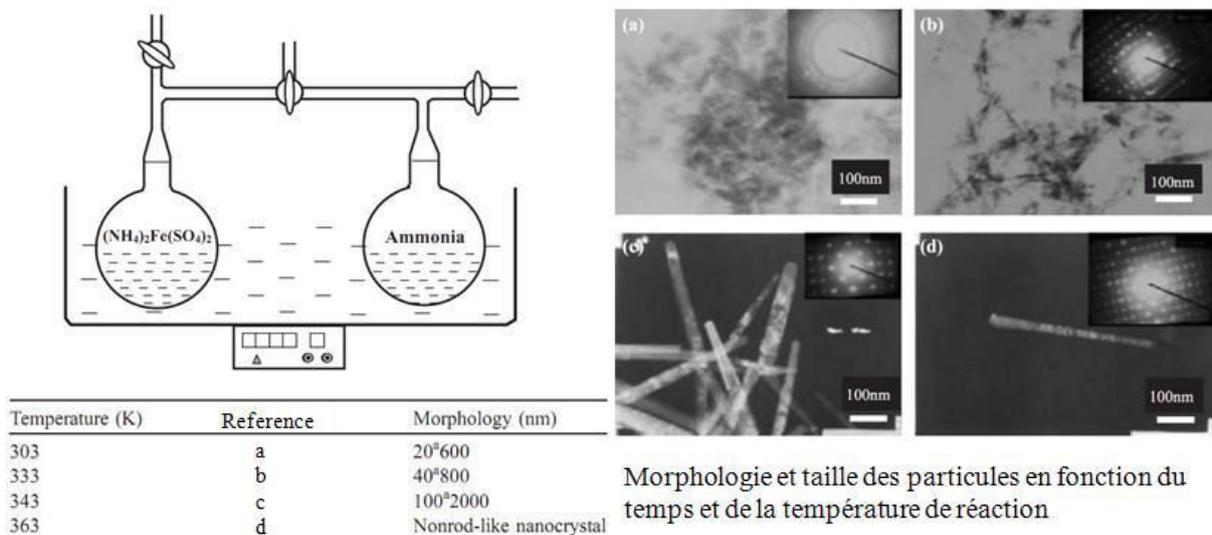


Figure II. 12: Formation de nanocristaux de Fe_3O_4 par une réaction d'oxydation

Chen et al. [24] ont rapportés une méthode de préparation de nanoparticules de magnétite par une réaction d'oxydation de $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$. La forme et la taille des particules sont influencées par la température et le temps de réaction, et dépendent aussi de la concentration de la solution réactive initiale. La Figure II. 13 montre le schéma de réaction et les résultats obtenus. La méthode est simple, mais le temps de réaction est long et il faut encore étudier les conditions opératoires qui vont influencer la taille des particules, la distribution de taille des particules, la morphologie et la pureté du produit.



Morphologie et taille des particules en fonction du temps et de la température de réaction

Figure II. 13: Formation de nanocristaux de Fe_3O_4 par une réaction d'oxydation

Yu et al. [25] ont étudié l'influence des conditions opératoire sur la réaction d'oxydation avec le sel FeSO_4 . Ils ont étudié l'effet du temps de réaction, de la concentration initiale de FeSO_4 , de la température, du débit d'alimentation de FeSO_4 et de la vitesse d'agitation sur la taille des particules.

➤ Réaction de réduction.

Dans le travail de Qu et al. [26], les ions ferreux ne sont pas ajoutés, mais sont formés à partir des ions ferriques par réduction partielle avec Na_2SO_3 avant ajout de l'agent de précipitation (la base). La ré-oxydation des ions ferreux formés par la réaction peut être évitée, parce que les ions ferreux peuvent former des complexes avec SO_3^{2-} .

La Figure II. 14 montre les photos MET des nanoparticules obtenues en fonction de différentes concentrations initiales en FeCl_3 . La taille des particules et la composition du produit dépendent aussi du ratio initial $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{SO}_3^{2-}]$.

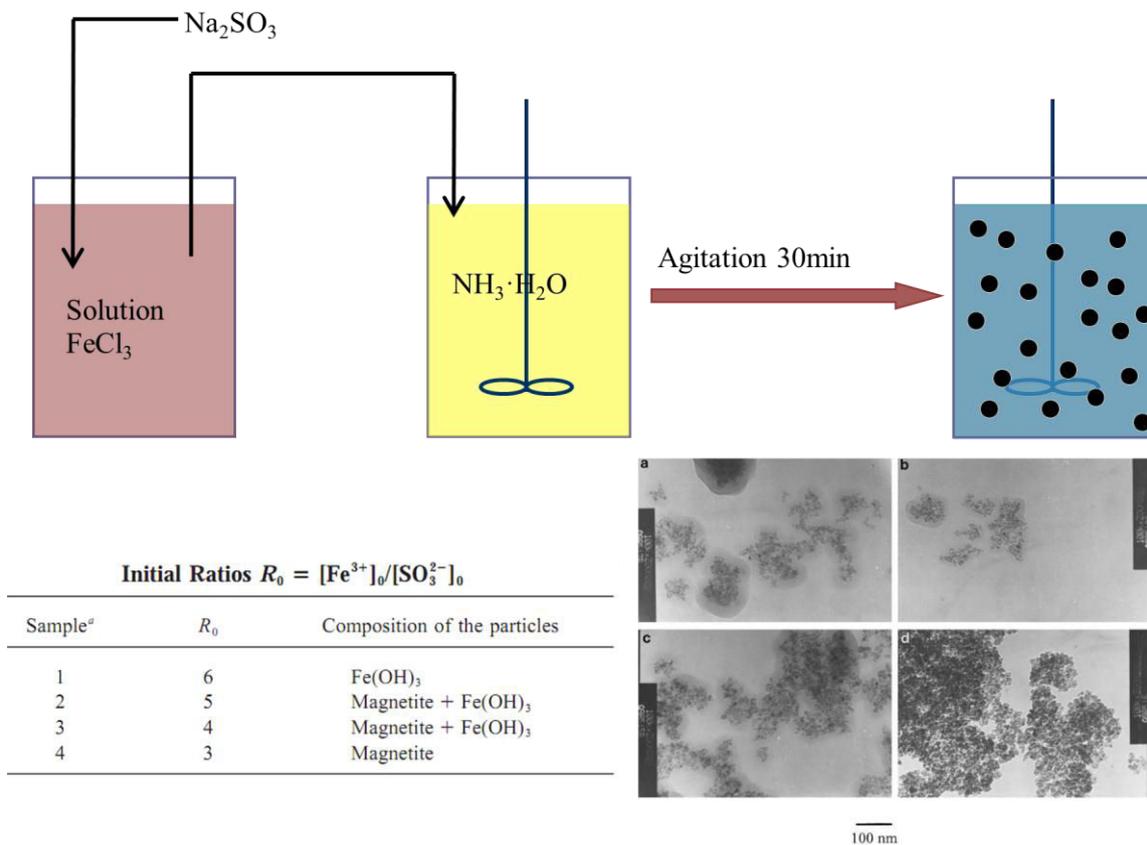


Figure II. 14: Formation de nanocristaux de Fe_3O_4 par une réaction de réduction

➤ Coprécipitation.

La méthode de précipitation dans le domaine de synthèse des nanoparticules de magnétite s'identifie à une réaction de coprécipitation d'ions Fe^{3+} et Fe^{2+} bien connue sous le nom « méthode de Massart » [27]. C'est la méthode qui a attiré notre attention, et qui a été retenue dans notre travail pour l'élaboration des particules de magnétite. Elle sera développée en détail dans la suite de ce travail.

2.6. Applications des nanoparticules de magnétite

En raison de leur taille, de leur propriétés magnétiques et de leur biocompatibilité, les nanoparticules de magnétite sont beaucoup étudiées et utilisées, soit nues, soit enrobées par différents polymères ou tensioactifs. On peut citer par exemple, les fluides magnétiques [28-33], les nano-catalyseurs [34-39], la biomédecine [40-45], le stockage des données [46], les biotechnologies [47-50], les nano-adsorbants [51-56] pour le génie de l'environnement, etc.

- Le nano-fluide magnétique.

Le nano-fluide magnétique (FNM, Ferro-fluide ou Fluide Magnétique) révèle des propriétés extraordinaires dans une grande variété d'applications d'ingénierie biomédicale. Abareshi et al. [33] montrent que la conductivité thermique de FNM de magnétite augmente avec la température et le ratio volumique de FNM dans l'eau (**Figure II. 15**) :

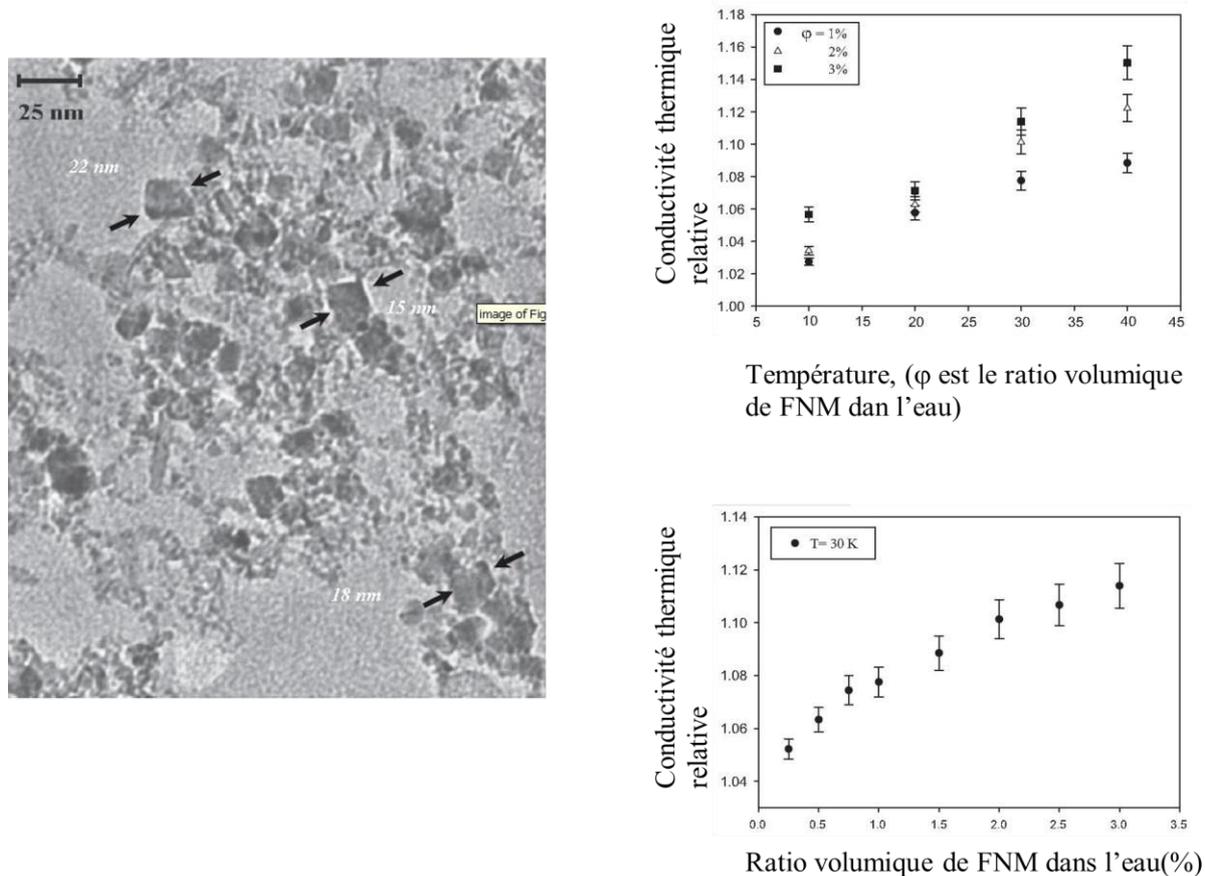
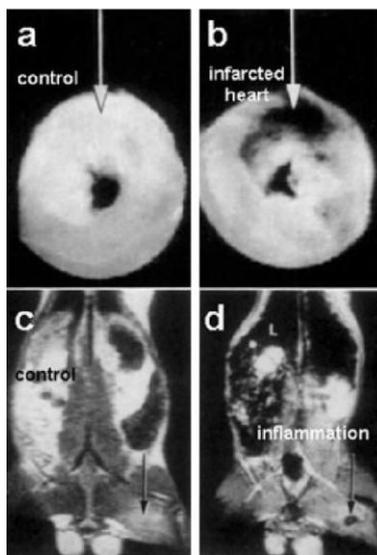


Figure II. 15: Photographie TEM de particules de Fe₃O₄ et conductivité thermique en fonction du ratio volumique de FNM dans l'eau et en fonction de la température

- l'imagerie par résonance magnétique (IRM).

La nanotechnologie fait naître de nombreuses espérances dans la conception de matériaux fonctionnels avancés, particulièrement dans le domaine biomédical. Malgré les remarquables progrès dans la synthèse de nanoparticules de magnétite qui permet un excellent contrôle de leur taille, leur forme et leur pureté, de nombreuses issues restent à surmonter en nanotechnologies

pour la révolution de la pratique médicale. Un des principaux domaines d'application est l'imagerie par résonance magnétique (IRM). La nanoparticule de magnétite est utilisée comme un agent de contraste de l'IRM pour l'imagerie moléculaire ou cellulaire (il s'agit d'une application in vivo). Par exemple, des nanoparticules de magnétite passivement localisées dans le foie ou parenchyme entraînent une perte de signal sur les IRM. En revanche, une altération pathologique du foie, telles que les tumeurs bénignes, carcinomes hépatiques ou métastases, diminue la fonction du système réticuloendothélial, et évite ainsi l'adsorption des nanoparticules de magnétite, d'où une intensité du signal conservée par les IRM. L'IRM peut ainsi représenter la différence entre des tissus normaux et les zones malades. Weissleder et al. [57, 58] montrent avec l'aide de nanoparticule de magnétite que l'IRM peut distinguer finement les tissus malades (**Figure II. 16**).



IRM de détection de l'infarctus du myocarde et l'inflammation d'une souris avant(a, b) et après(c, d) le traitement en utilisant les nanoparticules de magnétite couvertes avec les anti-myosines et anticorps

Figure II. 16: Photos IRM réalisées à l'aide de nanoparticules de magnétite

Yuan et al. [40] et Neuberger et al. [41] ont rapporté des applications des nanoparticules de magnétite comme une délivrance de médicament.

➤ Génie de l'environnement.

La pollution et le recyclage des métaux lourds sont un grand sujet de recherche en génie de l'environnement. En raison d'une grande surface spécifique et d'une séparation liquide/solide aisée à l'aide d'un champ magnétique, les nanoparticules de magnétite affiche un potentiel d'adsorption et d'élimination des ions métalliques prometteur. Ambashta et al. [56] ont publié un travail sur l'adsorption de Césium avec des nanoparticules de magnétite et une proposition d'un type de séparateur magnétique. Panneerselvam et al. [51] ont travaillé sur l'adsorption du Ni(II) avec un matériau à faible coût à base de nanoparticules de magnétite et de déchets du thé (**Figure II. 17**). Le couplage de Fe_3O_4 et de déchets du thé montre une très bonne capacité d'adsorption beaucoup plus élevée que d'autres adsorbants.

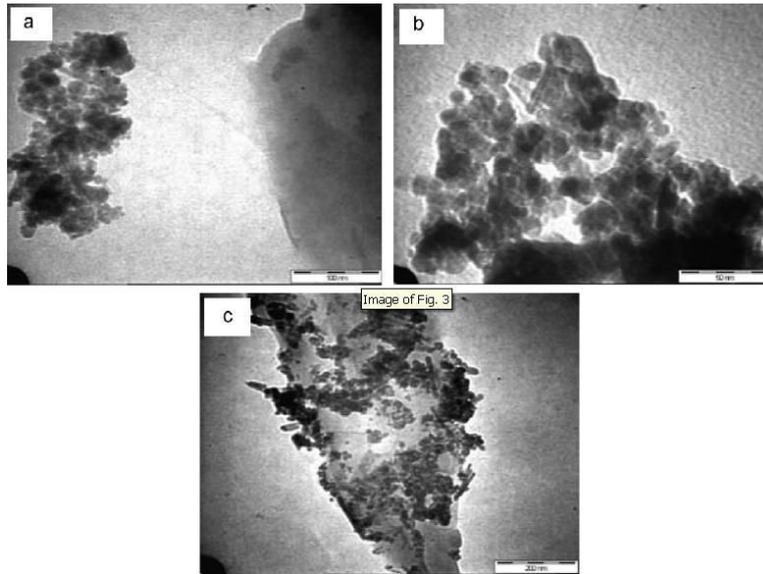


Figure II. 17: Photographies de MET : (a) Ni(II)-Déchets du thé, (b) Ni(II)-Magnétite, (c) Ni(II)- Fe_3O_4 -Déchets du thé

➤ Nano-catalyseur.

Afin de poursuivre le développement du système catalytique, il faudra des matériaux qui peuvent sélectivement catalyser des réactions chimiques spécifiques avec une forte réactivité, et qui peuvent aussi être séparés et régénérés par un processus simple. De nombreuses recherches portent sur l'utilisation de nanoparticules de magnétite comme un catalyseur ou un support de catalyseur [34] pour des réactions inorganiques ou organiques [36].

2.7. Fabrication de nanoparticule de magnétite par le procédé de précipitation

Mackay [59] a rapporté un phénomène qui forme la phase magnétite quand « Green Rust I » a un ratio de Fe(II)/F(III) de 0,5. Puis en 1973, Misawa et al. [60, 61] ont édité un petit bulletin et proposé une méthode de préparation des particules de magnétite par une neutralisation du système Fe(II)-Fe(III), et posé la question de l'influence du ratio Fe(II)/F(III) sur la qualité ou la composition du produit. Ensuite, un excellent travail de Massart et Cabuil [27] a continué à développer et mettre au point cette méthode. Ils ont étudié l'influence de différents paramètres opératoires : le ratio Fe(II)/Fe(III), le type d'agent précipitant (base), la concentration de cet agent, la valeur du pH, la nature et la concentration des anions et cations dans le milieu, etc. Cette méthode est maintenant connue et citée comme « Méthode de Massart ». Ensuite Jolivet et al. [62] ont précisé et complété encore ces travaux, la taille des particules varie en fonction de la valeur du pH, de la concentration initiale du cation, du type de base utilisée. L'influence de la température et le vieillissement ont aussi été étudiés, et des essais de modélisation ont été entrepris [18, 62, 63]. Qiu [64] a rapporté l'influence de la température et de la

force ionique. Liu et al. [65] ont fait des études sur l'influence du ratio Fe(II)/F(III) et identifié des liens entre la température et la vitesse de nucléation.

La **Figure II. 18** montre le schéma du processus. La solution de Fe(II) et Fe(III) est mélangée avec un agent de précipitation (une base dans le cas présent) en conditions contrôlées. Un précipité de couleur noire est rapidement formé. Un cation est ajouté dans la solution de Fe(II) et Fe(III) pour éviter la formation de berthollide [27] et aussi augmenter la force ionique dans la solution. Il existe de nombreux choix possibles pour les sels de Fe(II) et Fe(III), ainsi que pour le sel de cation ajouté et les différentes bases utilisées, sans oublier toutes les combinaisons possibles.

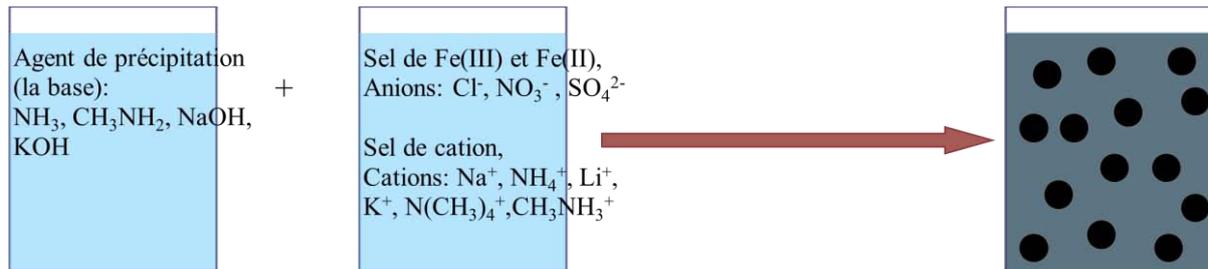
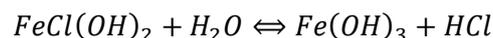
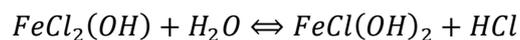
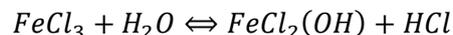
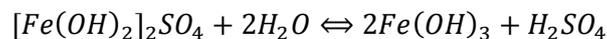
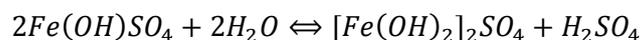
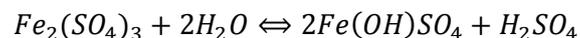


Figure II. 18: Formation de nanocristaux de Fe₃O₄ par la méthode de coprécipitation

- Sels de Fe(III) et Fe(II). Selon le travail de Massart et Cabuil [27], les anions présents dans le milieu n'influence pas le rendement et la taille des particules. FeCl₃, Fe₂(SO₄)₃ et Fe(NO₃)₃ sont choisis pour le sel de Fe(III). Mais en raison de la réaction d'hydrolyse en présence de FeCl₃ et Fe₂(SO₄)₃ en condition de pH 2~3 à température ambiante, le sel Fe(NO₃)₃ est retenu pour cette réaction. Les réactions d'hydrolyse peuvent être les suivantes :



et



Pour le sel de Fe(II), il n'y a pas de problème pour FeSO₄.

- Agents de précipitation. NH₃, CH₃NH₂, NaOH et KOH sont testés dans le travail de Massart. L'agent de précipitation NH₃·H₂O a été choisi en raison de son effet inhibiteur sur la formation de berthollide. Toutefois, le précipité obtenu n'est pas sensible au champ magnétique : il s'agit de FeOOH. L'effet inhibiteur du cation est classé de la façon suivante : N(CH₃)₄⁺ ≅ CH₃NH₃⁺ ≅ Na⁺ ≅ Li⁺ < K⁺ < NH₄⁺. Selon le travail de Jolivet et al. [62], avec les sels de nitrate, le cation associé influence directement la taille des particules précipitées, cette taille diminue selon le classement suivant : N(CH₃)₄⁺ < NH₄⁺ < Na⁺, les plus faibles tailles étant obtenues pour le cations Na⁺. NaOH est donc la

base choisie pour mener l'étude présente, il s'agit de surcroît d'un agent de précipitation courant, facile à utiliser et peu coûteux.

- Sel de cation. Pour minimiser les types d'ions dans la solution, le sel choisi est le nitrate de sodium (NaNO_3).
- La valeur de pH 12, les concentrations de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et FeSO_4 de 2M et 1M, la concentration de NaNO_3 de 0,5M sont choisies en raison de leur effet annoncé sur la réduction de taille de particules (**Figure II. 19**).

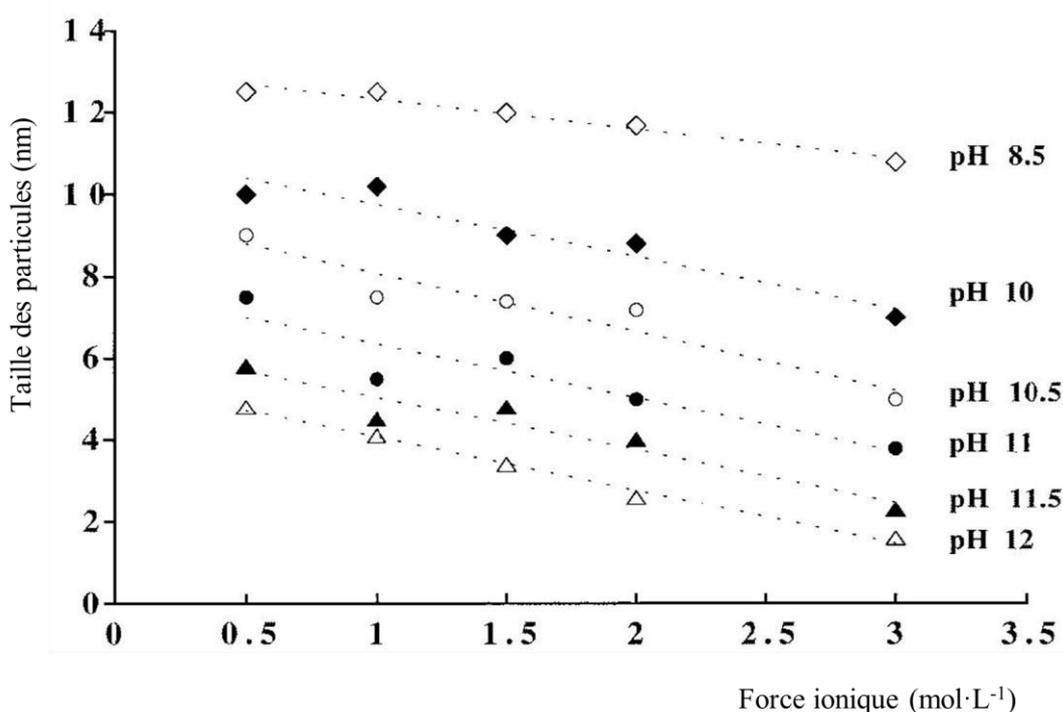


Figure II. 19: Influence de la valeur du pH et de la force ionique sur la taille des particules

- Le temps de vieillissement. Après 8 journées de vieillissement en suspension, il n'apparaît pas de phénomène de phase oxydée ou d'augmentation de la taille des particules. Mais après 2-3 semaines de vieillissement, la population des petites particules augmente.

La méthode de Massart est une technique de coprécipitation bien étudiée et bien adaptée pour élaborer des nanoparticules de magnétite. Des conditions opératoires sont proposées dans la littérature. La qualité du précipité obtenu, la mise en œuvre aisée, et le coût raisonnable de fabrication en font une méthode de choix pour fabriquer des nanoparticules de magnétite à grande échelle. Pour toutes ces raisons, la méthode de Massart est choisie dans notre étude pour fabriquer des nanoparticules de magnétite.

2.8. Résumé du chapitre II

Ce chapitre nous permet de connaître les propriétés des nanoparticules et tout spécialement les propriétés des nanoparticules de magnétite. Il nous permet ainsi d'identifier les paramètres importants

qui vont influencer les propriétés et les applications des nanoparticules magnétiques. Une bonne connaissance des propriétés magnétiques est fondamentale pour envisager une application des nanoparticules de magnétite dans le Génie de l'Environnement (nanoadsorbant en traitement des eaux par exemple). De plus, les études sur les voies de synthèse nous permettent de bien connaître et choisir la méthode de préparation des nanoparticules de magnétite. La voie de synthèse retenue est la « méthode de Massart ». Elle présente l'avantage de conditions physico-chimiques identifiées dans la littérature, de quantité potentielle importante de production et aussi d'un coût économique qui convient à la production dans l'industrie.

Références bibliographiques

1. Gerd Binnig, H.R., *The scanning tunneling microscope*. Scientific American, 1985. **253**(2): p. 50--56.
2. Lide Zhang, J.M., ed. *Nanomaterials and nanostructures*. 2001, Science Press: Beijing.
3. Lahmani Marcel, B.C., Houdy Philippe, Lehn Jean-Marie, Mama Orou, ed. *Les nanosciences. 2, Nanomatériaux et nanochimie*. 2009, Paris: Belin.
4. Reich, S., Leitus, G., Popovitz-Biro, R., Schechter, M., *Magnetization of Small Lead Particles*. Physical Review Letters, 2003. **91**(14): p. 147001.
5. Cornell, R.M. and U. Schwertmann, eds. *The Iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses*. 2003, Weinheim: Wiley-VCH.
6. Kittel, C., *Physical Theory of Ferromagnetic Domains*. Reviews of Modern Physics, 1949. **21**(4): p. 541.
7. Xavier Battle, A.L., *Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2002. **35**(6): p. R15.
8. Sorensen, C.M., *Magnetism*. Nanoscale Materials in Chemistry. 2002: John Wiley & Sons, Inc.
9. Roco, M.C., *The emergence and policy implications of converging new technologies integrated from the nanoscale*. Journal of Nanoparticle Research, 2005. **7**(2): p. 129-143.
10. Cushing, B.L., V.L. Kolesnichenko, and C.J. O'Connor, *Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles*. Chemical Reviews, 2004. **104**(9): p. 3893-3946.
11. Gradzielski, M., D. Langevin, and B. Farago, *Experimental investigation of the structure of nonionic microemulsions and their relation to the bending elasticity of the amphiphilic film*. Physical Review E, 1996. **53**(4): p. 3900.
12. Vijayakumar, R., Kolytyn, Yu, Felner, I., Gedanken, A., *Sonochemical synthesis and characterization of pure nanometer-sized Fe₃O₄ particles*. Materials Science and Engineering A, 2000. **286**(1): p. 101-105.
13. Gun'ko, Yurii K., U. Cristmann, and Vadim G. Kessler, *Synthesis and Structure of the First FeII Heterometallic Alkoxide [(THF)NaFe(OtBu)₃]₂ – a Possible Precursor for New Materials*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2002. **2002**(5): p. 1029-1031.

14. Shchukin, D.G., I.L. Radtchenko, and G.B. Sukhorukov, *Micron-scale hollow polyelectrolyte capsules with nanosized magnetic Fe₃O₄ inside*. *Materials Letters*, 2003. **57**(11): p. 1743-1747.
15. Yu LaiQiong, Z.L., Yang JiXiao, *Study of preparation and properties on magnetization and stability for ferromagnetic fluids*. *Materials Chemistry and Physics*, 2000. **66**(1): p. 6-9.
16. Darken, L.S. and R.W. Gurry, *The System Iron-Oxygen. II. Equilibrium and Thermodynamics of Liquid Oxide and Other Phases*. *Journal of the American Chemical Society*, 1946. **68**(5): p. 798-816.
17. Xu Jing, Y.H., Fu Wuyou, Du Kai, Sui Yongming, Chen Jiuju, Zeng Yi, Li Minghui, Zou Guangtian, *Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007. **309**(2): p. 307-311.
18. Vayssières Lionel, C.C., Tronc Elisabeth, Jolivet Jean-Pierre, *Size Tailoring of Magnetite Particles Formed by Aqueous Precipitation: An Example of Thermodynamic Stability of Nanometric Oxide Particles*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998. **205**(2): p. 205-212.
19. Jana, N.R., Y. Chen, and X. Peng, *Size- and Shape-Controlled Magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) Oxide Nanocrystals via a Simple and General Approach*. *Chemistry of Materials*, 2004. **16**(20): p. 3931-3935.
20. Chin Ang Bee, Y.I.I., *Synthesis and characterization of magnetic iron oxide nanoparticles via w/o microemulsion and Massart's procedure*. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007. **191**(1-3): p. 235-237.
21. Hong R.Y., P.T.T., Li H.Z., *Microwave synthesis of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles used as a precursor of nanocomposites and ferrofluids*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006. **303**(1): p. 60-68.
22. Tang N., J.Z., W. Jiang, H.Y. Wu, X.L. Liu, W. Du, Y. W., *Nanostructured magnetite (Fe₃O₄) thin films prepared by sol-gel method*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004. **282**: p. 92-95.
23. Santoyo-Salazar, J., M.A. Castellanos-Roman, and L. Beatriz Gómez, *Structural and magnetic domains characterization of magnetite nanoparticles*. *Materials Science and Engineering: C*, 2007. **27**(5-8): p. 1317-1320.
24. Chen, S., Feng, Jian, Guo, Xuefeng, Hong, Jianming, Ding, Weiping, *One-step wet chemistry for preparation of magnetite nanorods*. *Materials Letters*, 2005. **59**(8-9): p. 985-988.
25. Yu WenGuang, Z.T., Qiao XiaoJing, Zhang JianGuo, Yang, Li, *Effects of synthetical conditions on octahedral magnetite nanoparticles*. *Materials Science and Engineering: B*, 2007. **136**(2-3): p. 101-105.
26. Qu, S., Yang, Haibin, Ren, Dawei, Kan, Shihai, Zou, Guangtian, Li, Dongmei, Li, Minghui, *Magnetite Nanoparticles Prepared by Precipitation from Partially Reduced Ferric Chloride Aqueous Solutions*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999. **215**(1): p. 190-192.

27. Massart, R., Cabuil, V., *Synthèse en milieu alcalin de magnétite colloïdale: contrôle du rendement et de la taille des particules*. Vol. 84. 1987, Les Ulis, FRANCE: EDP Sciences.
28. Hayashi Koichiro, S.W., Yogo Toshinobu, *Magnetic and rheological properties of monodisperse Fe_3O_4 nanoparticle/organic hybrid*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009. **321**(5): p. 450-457.
29. SIPOS, P., *Manufacturing of size controlled magnetite nanoparticles potentially suitable for the preparation of aqueous magnetic fluids*. Romanian Reports in Physics, 2006. **58**(3): p. 269-272.
30. Xu X.Q., S.H., Xu J.R., Xu J., Li X.J., Xiong X.M., *Core-shell structure and magnetic properties of magnetite magnetic fluids stabilized with dextran*. Applied Surface Science, 2005. **252**(2): p. 494-500.
31. Suto Makoto, H.Y., Mamiya Hiroaki, Fujita Asaya, Kasuya Ryo, Tohji Kazuyuki, Jeyadevan Balachandran, *Heat dissipation mechanism of magnetite nanoparticles in magnetic fluid hyperthermia*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009. **321**(10): p. 1493-1496.
32. Santos, J.G., Silveira, L. B., Gansau, C., Buske, N., Morais, P. C., *Magnetite-based biocompatible magnetic fluid: temperature and concentration investigation using magnetic resonance*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004. **272-276**(Part 3): p. 2330-2331.
33. Abareishi Maryam, G.E.K., Mojtaba Zebarjad, Seyed Khandan, Fadafan Hassan, Youssefi Abbas, *Fabrication, characterization and measurement of thermal conductivity of Fe_3O_4 nanofluids*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. **322**(24): p. 3895-3901.
34. Xue Xiaofei, H.K., Abdelmoula Mustapha, Deng Nansheng, *Adsorption and oxidation of PCP on the surface of magnetite: Kinetic experiments and spectroscopic investigations*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **89**(3-4): p. 432-440.
35. Reetz, M.T., Zonta, Albin, Vijaykrishnan, Venugopal, Schimossek, Klaus, *Entrapment of lipases in hydrophobic magnetite-containing sol-gel materials: magnetic separation of heterogeneous biocatalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1998. **134**(1-3): p. 251-258.
36. Lim Choon Woo, L.I.S., *Magnetically recyclable nanocatalyst systems for the organic reactions*. Nano Today. **5**(5): p. 412-434.
37. Ao Yanhui, X.J., Shen Xunwei, Fu Degang, Yuan Chunwei, *Magnetically separable composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **160**(2-3): p. 295-300.
38. Costa, N.J.S., Kiyohara, Pedro K., Monteiro, Adriano L., Coppel, Yannick, Philippot, Karine, Rossi, Liane M., *A single-step procedure for the preparation of palladium nanoparticles and a phosphine-functionalized support as catalyst for Suzuki cross-coupling reactions*. Journal of Catalysis. **276**(2): p. 382-389.

39. Yan Ning, X.C., Kou Yuan, *Transition metal nanoparticle catalysis in green solvents*. Coordination Chemistry Reviews. **254**(9-10): p. 1179-1218.
40. Yuan Q., V.R., Hein S., Misra R. D. K., *A stimulus-responsive magnetic nanoparticle drug carrier: Magnetite encapsulated by chitosan-grafted-copolymer*. Acta Biomaterialia, 2008. **4**(4): p. 1024-1037.
41. Neuberger, T., Schöpf, Bernhard, Hofmann, Heinrich, Hofmann, Margarete, von Rechenberg, Brigitte, *Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005. **293**(1): p. 483-496.
42. Guo, S., Li, Dan, Zhang, Lixue, Li, Jing, Wang, Erkang, *Monodisperse mesoporous superparamagnetic single-crystal magnetite nanoparticles for drug delivery*. Biomaterials, 2009. **30**(10): p. 1881-1889.
43. Hilger, I., Andrä, Wilfried, Hergt, Rudolf, Hiergeist, Robert, Schubert, Harald, Kaiser, Werner Alois, *Electromagnetic Heating of Breast Tumors in Interventional Radiology: In Vitro and in Vivo Studies in Human Cadavers and Mice*. Radiology, 2001. **218**(2): p. 570-575.
44. Kempe Henrik, K.M., *The use of magnetite nanoparticles for implant-assisted magnetic drug targeting in thrombolytic therapy*. Biomaterials. **31**(36): p. 9499-9510.
45. Tran Lam Dai, H.N.M.T., Mai Trang Thu, Tran Hoang Vinh, Nguyen Ngoan Thi, Tran Thanh Dang, Do Manh Hung, Nguyen Qui Thi, Pham Dien Gia, Ha Thu Phuong, Le Hong Van, Nguyen Phuc Xuan, *Nanosized magnetofluorescent Fe₃O₄-curcumin conjugate for multimodal monitoring and drug targeting*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. **371**(1-3): p. 104-112.
46. B. VENGALIS, K.Š., V. LISIAUSKAS, A. OGINSKIS, A.M. ROSA, S. VAN DIJKEN. *Fabrication of Oxide Heterostructures Based on Half-Metallic Fe₃O₄ for Spintronics Applications*. in *12th International Symposium on Ultrafast Phenomena in Semiconductors*. 2004. Vilnius, LITHUANIA.
47. Cantillon-Murphy, P., Wald, L. L., Adalsteinsson, E., Zahn, M., *Simulating magnetic nanoparticle behavior in low-field MRI under transverse rotating fields and imposed fluid flow*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. **322**(17): p. 2607-2617.
48. Tetsuya Osaka, T.H., Shintaro Takahama, *Chemical Synthesis of Magnetic nanoparticles and their Applications to Recording Media & Biomedical Materials*. ECS Meeting Abstracts, 2008. **802**(40): p. 2592.
49. Yüksel, K., *Effect of surfactant coating on magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles: ESR study*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006. **300**(1): p. e327-e330.
50. Elsherbini, A.A.M., Saber, Mahmoud, Aggag, Mohamed, El-Shahawy, Ahmed, Shokier, Hesham A. A., *Magnetic nanoparticle-induced hyperthermia treatment under magnetic resonance imaging*. Magnetic Resonance Imaging. **In Press, Corrected Proof**.

51. Panneerselvam P., M.N., Tan Kah Aik, *Magnetic nanoparticle (Fe_3O_4) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution*. Journal of Hazardous Materials. **In Press, Corrected Proof**.
52. Yang Weichun, K.A.T.C., Wei Tomson, Mason B., *pH-dependent effect of zinc on arsenic adsorption to magnetite nanoparticles*. Water Research. **44**(19): p. 5693-5701.
53. Takei Takahiro, D.Q., Yonesaki Yoshinori, Kumada Nobuhiro, Kinomura Nobukazu, *Preparation of ultrafine magnetite and its oxygen adsorption*. Materials Science and Engineering: B. **173**(1-3): p. 84-88.
54. Girginova, P.I., Daniel-da-Silva, Ana L., Lopes, Cláudia B., Figueira, Paula, Otero, Marta, Amaral, Vítor S., Pereira, Eduarda, Trindade, Tito, *Silica coated magnetite particles for magnetic removal of Hg^{2+} from water*. Journal of Colloid and Interface Science. **345**(2): p. 234-240.
55. Wei Xinchao, V.R.C., *Synthesis of magnetite nanoparticles with ferric iron recovered from acid mine drainage: Implications for environmental engineering*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. **294**(1-3): p. 280-286.
56. Ambashta R. D., D.D.S., Wattal P. K., Bahadur D., *Application of magnetite hexacyanoferrate composites in magnetically assisted chemical separation of cesium*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2006. **270**(3): p. 585-592.
57. Weissleder R., L.A.S., Fischman A.J., Reimer P., Shen T., Wilkinson R., Callahan R.J., Brady T.J., *Polyclonal human immunoglobulin G labeled with polymeric iron oxide: antibody MR imaging*. Radiology, 1991. **181**(1): p. 245-249.
58. Weissleder R., L.A.S., Khaw B.A., Shen T., Brady T.J., *Antimyosin-labeled monocrySTALLINE iron oxide allows detection of myocardial infarct: MR antibody imaging*. Radiology, 1992. **182**(2): p. 381-385.
59. MacKay, A.L., ed. *Reactivity of Solids*. ed. J.H.D.B.e. al. 1961, Elsevier: London
60. Misawa, T., Hashimoto, K., Shimodaira, S., *Formation of $Fe(II)I$ --- $Fe(III)I$ intermediate green complex on oxidation of ferrous ion in neutral and slightly alkaline sulphate solutions*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1973. **35**(12): p. 4167-4174.
61. Misawa, T., Hashimoto, K., Shimodaira, S., *The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature*. Corrosion Science, 1974. **14**(2): p. 131-149.
62. Jolivet Jean-Pierre, F.C., Pottier Agnes, Chaneac Corinne, Cassaignon Sophie, Tronc Elisabeth, Euzen Patrick, *Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling*. Journal of Materials Chemistry, 2004. **14**(21): p. 3281-3288.
63. Jolivet J. P., B.P., Tronc E., Livage J., *Influence of $Fe(II)$ on the formation of the spinel iron oxide in alkaline medium*. Clays and Clay Minerals, 1992. **40**(5): p. 531-539.

64. XingPing, Q., *Synthesis and characterization of magnetic nano particles*. Chinese Journal of Chemistry, 2000. **18**(6): p. 834-837.
65. Liu, Z.L., Wang, H. B., Lu, Q. H., Du, G. H., Peng, L., Du, Y. Q., Zhang, S. M., Yao, K. L., *Synthesis and characterization of ultrafine well-dispersed magnetic nanoparticles*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004. **283**(2-3): p. 258-262.

Chapitre III

Matériels et méthodes pour la précipitation et la caractérisation de nanoparticules de magnétite

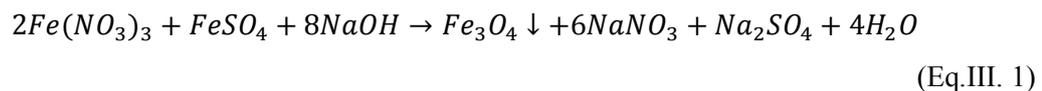
Chapitre III. Matériels et méthodes pour la précipitation et la caractérisation de nanoparticules de magnétite

Ce chapitre présente l'ensemble des matériels et méthodes utilisés pour précipiter les nanoparticules de magnétite. Il comprend les protocoles opératoires, la nouvelle technique utilisée, les techniques de caractérisation et les résultats de caractérisation

3.1. Protocole et montage expérimentaux

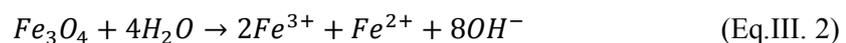
3.1.1 Définition de la réaction de précipitation

Les nanoparticules de magnétite sont synthétisées par un procédé de co-précipitation en phase aqueuse à partir de sulfate ferreux, nitrate ferrique et hydroxyde de sodium. L'équation de réaction globale est la suivante :



3.1.2 Solubilité de la magnétite

La solubilité de la magnétite dans l'eau, spécialement à basse température (25°C dans notre cas), est extrêmement faible. De plus, au cours de la dissolution de la magnétite, de nombreux ions complexes sont formés, il est donc délicat de définir la solubilité de la magnétite dans l'eau à basse température. Néanmoins, la solubilité de la magnétite est exprimée sur la base de la réaction globale en ions constitutifs :



Selon les données de Zarembo [1], le produit de solubilité à 25 °C est calculé de la façon suivante :

$$K_a = [Fe^{3+}]_{25^\circ C}^2 [Fe^{2+}]_{25^\circ C} [OH^-]_{25^\circ C}^8 = 1,1 \cdot 10^{-83} (\text{mol} \cdot L^{-1})^{11} \quad (\text{Eq.III. 3})$$

En conséquence, le rapport de sursaturation S est calculé comme :

$$S = \gamma_{\pm} \left[\frac{[Fe^{3+}]^2 [Fe^{2+}] [OH^-]^8}{K_a} \right]^{1/11} \quad (\text{Eq.III. 4})$$

Le coefficient moyen d'activité γ_{\pm} est calculé par l'équation de Bromley [2], qui vaut 0,12 dans notre cas. Ainsi le rapport de sursaturation initial S après le mélange des solutions de réactifs à pH 12 (en supposant que le mélange est instantané) est de l'ordre de $8 \cdot 10^4$, ce qui promet une vitesse de nucléation extrêmement importante.

3.1.3 Réactifs utilisés

Comme nous l'avons écrit dans le Chapitre I. 7, la méthode de Massart est choisie comme la voie chimique de synthèse. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (pour éviter la réaction de l'hydrolyse complexe de FeCl_3 ou $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), FeSO_4 , NaOH , NaNO_3 sont choisis pour réaliser la précipitation de la magnétite. Le **Tableau III. 1** montre les matières premières et les concentrations initiales utilisées :

Tableau III. 1 Les réactifs utilisés

Réactifs	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (>98%)	Fisher Scientific	404
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (>98%)	Fisher Scientific	278,02
NaOH (>99%)	RDTH	40
NaNO_3 (>99%)	O-BASF	84,99

127,49 grammes de NaNO_3 est pesé et mis dans 3 litres d'eau déminéralisée pour préparer la solution de NaNO_3 de 0,5 mol/L (M). Ensuite 55,60 grammes de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et 161,60 grammes de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sont ajoutés à la solution de NaNO_3 pour préparer 200mL de solution des réactifs de Fe^{3+} et Fe^{2+} , le ratio molaire de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ étant 2 ($[\text{Fe}^{3+}]=2$ mol/L, $[\text{Fe}^{2+}]=1$ mol/L). 400 grammes de NaOH sont ajoutés dans 1L d'eau déminéralisée pour préparer la solution de NaOH de 10 mol/L.

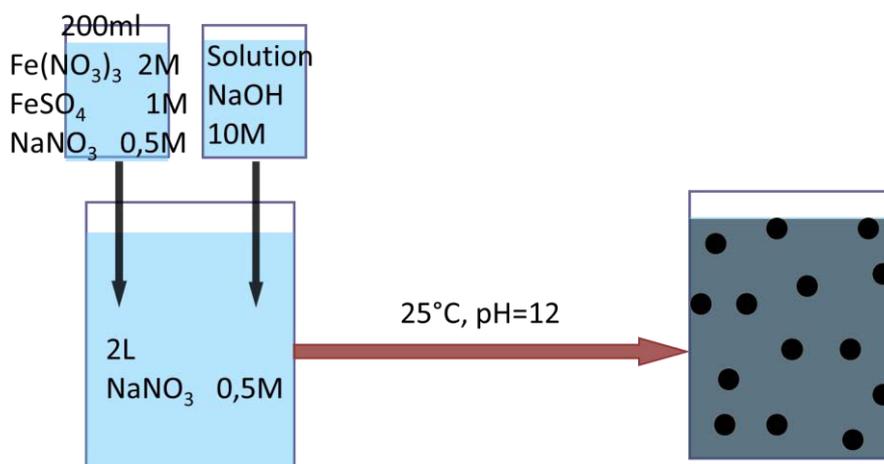


Figure III. 1 Préparation des solutions de réactifs

Pour étudier l'influence des conditions opératoires, les conditions chimiques de réaction sont bien choisies et fixées : 25°C , $\text{pH} 12$, $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]=2$, $[\text{Na}^+]=0,5\text{M}$.

3.1.4 Montage expérimental et protocole opératoire

La magnétite est préparée par co-précipitation d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en solution aqueuse à 25°C . Un volume de 200 mL de solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (2M), FeSO_4 (1M) et NaNO_3 (0,5M) est mélangé avec 2L d'une autre solution de NaNO_3 (0,5M) à l'aide d'un mélangeur rapide (tube en T ou configuration Hartridge-Roughton). Le tout est introduit dans un réacteur de 2,5L sous agitation. Le pH du milieu est maintenu constant par un ajout de soude piloté par un système de régulation de pH (pH-Stat, $\Delta\text{pH}\sim 0,1$). Toutes ces opérations sont réalisées en présence d'un gaz inerte (N_2) pendant toute la manipulation. Le

schéma principal du pilote est présenté dans la **Figure III. 2**. Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, Massart [3] a appliqué sa méthode pour produire de la magnétite en réacteur semi-fermé en ajoutant dans le réacteur un des fluides réactifs au goutte-à-goutte. Le montage que nous proposons est plus complexe, et permet l'utilisation avec succès des mélangeurs rapides. Le fluide qui se trouve dans le réacteur est en recirculation à l'aide d'une pompe puissante ; le pH de ce fluide est maintenu à 12. Le même type de pompe est utilisé pour introduire l'autre fluide réactif dans le mélangeur rapide. Le montage s'avère très facile d'utilisation, car il permet de tester différents types de mélangeurs sans modifications préalables, il ne suffit d'échanger que le mélangeur.

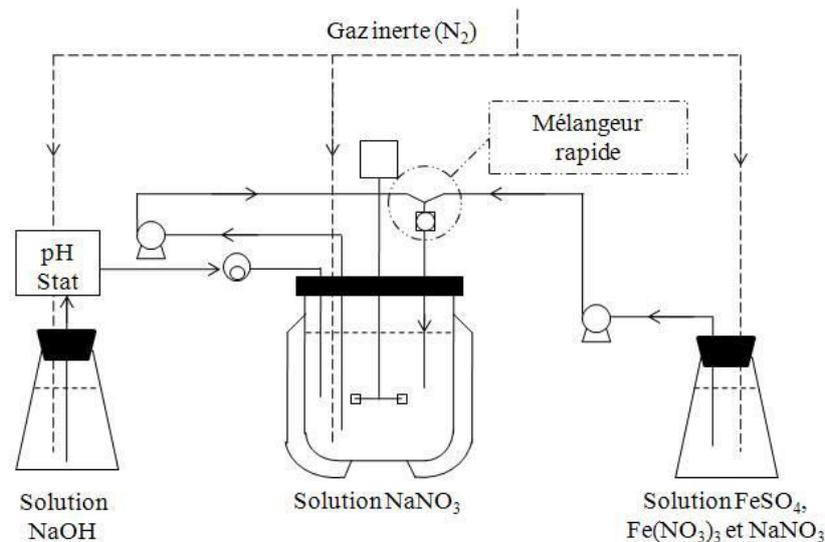


Figure III. 2 : Schéma du pilote

La cuve est un réacteur de géométrie standard de diamètre 15 cm, muni d'une turbine Rushton de diamètre 5 cm ayant une vitesse de rotation de 500 min^{-1} . Pour éviter un vortex, la cuve est équipée de quatre chicanes de largeur 1,5 cm. Avant chaque expérience, on fait buller de l'azote dans les solutions réactives pendant une demi-heure pour éliminer l'oxygène dissout. Le débit d'alimentation des deux entrées du mélangeur varie entre 250 mL/min et 1 L/min . Dans ce travail, une solution de NaOH (concentration 10M) est introduite via le pH-Stat pour maintenir le pH du milieu constant à 12. De plus, en raison du fort débit d'alimentation de la solution de NaOH, une autre pompe est utilisée pour ajouter la solution basique. Dans la **Figure III. 2**, on retrouve les symboles suivants :

- ⊙ est la pompe haute pression ;
- ⊙ est la pompe additionnelle ;
- ⊠ est le mélangeur rapide ;
- ⊠ est la turbine Rushton.

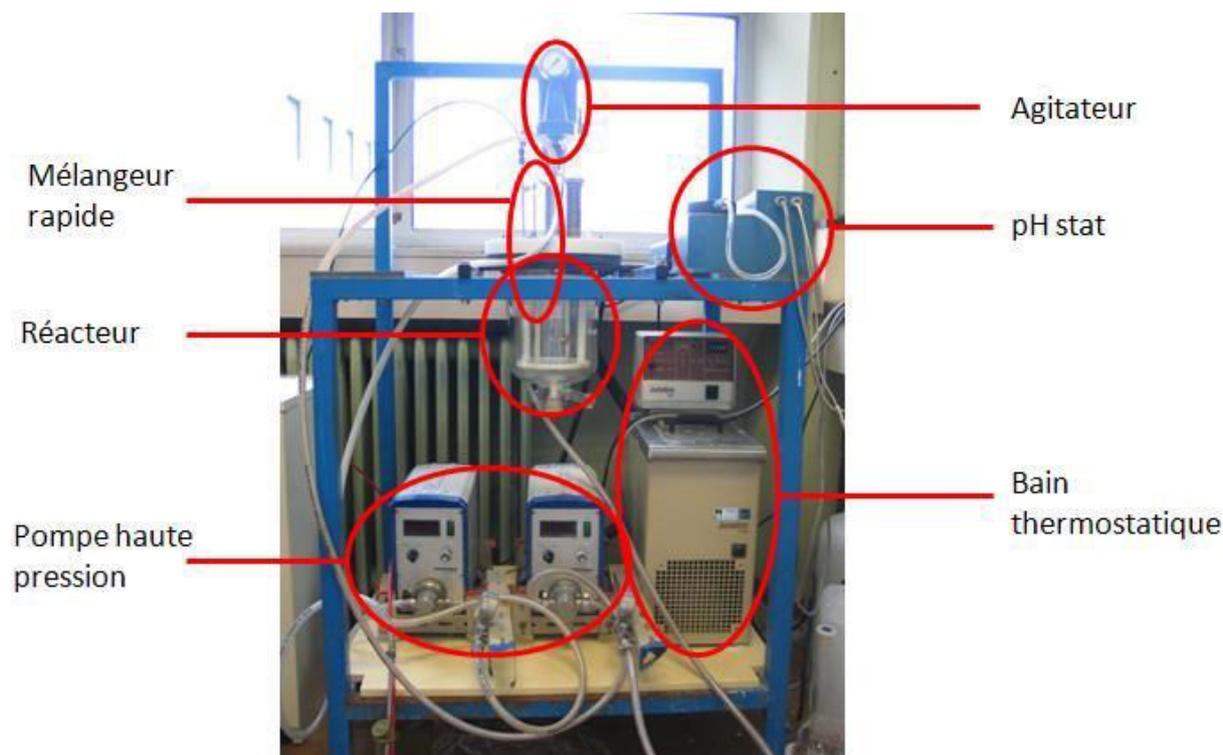


Figure III. 3 : Le dispositif expérimental

La Figure III. 3 montre une photo du dispositif expérimental. Une liste des appareillages utilisés est présentée dans le tableau suivant :

Tableau III. 2 les appareillages utilisés

Appareillage	Fournisseur	Paramètre
2 pompes puissantes d'alimentation	Scherzinger Pumpen	Débit maximal 1L/min
Bain thermostatique	Julabo F10 (Julabo HC controleur)	Température constante à 25°C
pH stat	Hanna Instruments, BL7916	Débit fonction de la différence entre pH réel et pH visé
Agitateur	Bioblock Scientific	Vitesse d'agitation maximale 1500 min ⁻¹
Pompe pour ajouter la base	MasterFlex	Débit maximal 1L/min
Appareillage pour préparer l'eau déminéralisée	PURELAB Ultra MK2, VEOLIA	Pureté à 18,2 MΩ
Agitateur turbine Rushton	Atelier du laboratoire	Inox, diamètre 50 mm
Mélangeur rapide	Atelier du laboratoire	Inox

3.1.5 Protocole de lavage et de séchage des échantillons

Après la réaction, les échantillons soit en suspension, soit en poudre sont préparés pour effectuer les analyses par différentes techniques. Après lavage à l'eau déminéralisée 3 fois, les particules obtenues sont séchées pendant environ 60 heures par une technique de lyophilisation pour éviter l'oxydation des

particules. La lyophilisation, aussi appelée séchage à froid, est un procédé qui consiste à retirer l'eau d'un produit afin de le rendre stable à la température ambiante. Normalement, elle comprend 3 étapes :

- Congélation. Tous les procédés de lyophilisation s'effectuent à une température au-dessous de -20°C , où l'eau se transforme en glace.
- Sublimation. Après la congélation, le produit est séché en mettant sous vide : la glace devient de la vapeur et il s'agit du phénomène physique de sublimation.
- Séchage final. La température s'élève spontanément une fois que toute l'eau a été sublimée. Une température variant entre 20 et 70°C pendant deux à six heures permet de viser une humidité résiduelle très faible.

L'avantage principal de cette technique est une bonne conservation de la structure du produit et d'éviter l'oxydation des particules en vertu de la condition sous vide. L'eau résiduelle finale est très faible de 1 à 5%.

Tableau III. 3 Etat des échantillons pour différents analyses

	Granulométrie laser	MEB	BET	DRX	MET	RAMAN	EDX
Suspension	√					√	√
Poudre		√	√	√	√		

L'appareil de lyophilisation (LABCONCO Freeze dry system/Freezone 4,5, [Figure III. 4](#)) est utilisé pour sécher les échantillons du produit obtenu.



Figure III. 4 : Lyophilisateur

3.2. Technologies et conditions opératoires du procédé expérimental

Normalement la formation des nanoparticules de magnétite ne dépend pas seulement du type de réaction choisie et des conditions physico-chimiques appliquées, mais aussi du procédé et des appareils de mise en contact des réactifs.

3.2.1. Le mélangeur rapide

La mise en contact initiale des réactifs et le temps de mélange des solutions réactives dans le mélangeur et dans le réacteur sont des paramètres importants qui vont influencer la vitesse de nucléation. Une sursaturation élevée favorise le processus de nucléation par rapport à celui de croissance cristalline et donne une taille moyenne des particules plus petite et une distribution de taille des particules plus étroite. Ainsi la distribution de la sursaturation dans l'appareil de précipitation va influencer beaucoup sur la qualité du produit. De plus, une précipitation rapide à sursaturation élevée nécessite un mélange homogène pour contrôler la distribution de taille des particules. Dans notre cas, le temps d'introduction étant souvent beaucoup plus petit que 1 seconde en utilisant seulement un agitateur classique ne permet pas d'offrir une homogénéisation complète, ainsi un mélangeur rapide est utilisé pour fournir un macro et micro mélange complet.

Selon des études antérieures sur trois types de mélangeur différents (tube en Y, en T et en configuration Hartridge-Roughton [4], le tube en configuration Hartridge-Roughton s'avère être le mélangeur le plus performant avec une constante de temps de micromélange de 1,2 ms. Nous avons choisi deux dimensions pour le tube en configuration Hartridge-Roughton et le tube en T (Figure III. 5) : des diamètres des 2 tubes d'entrée de 2 mm et du tube de sortie de 4 mm (notation HR224 et T224), et des diamètres des 2 tubes d'entrée de 1 mm et de sortie de 2 mm (notation HR112 et T112).

Le temps de séjour des solutions de réactifs dans le mélangeur est un paramètre qui influence le procédé de précipitation et avec lequel on peut déterminer la fin de macro-mélange dans le mélangeur. Dans notre travail, deux longueurs (150mm et 300 mm) du tube de mélange sont choisies pour les deux types de mélangeurs en configuration Hartridge-Roughton et en configuration T. La longueur des tubes d'entrée est fixée à 50 mm pour assurer que les écoulements accédant au point de mélange soient stables.

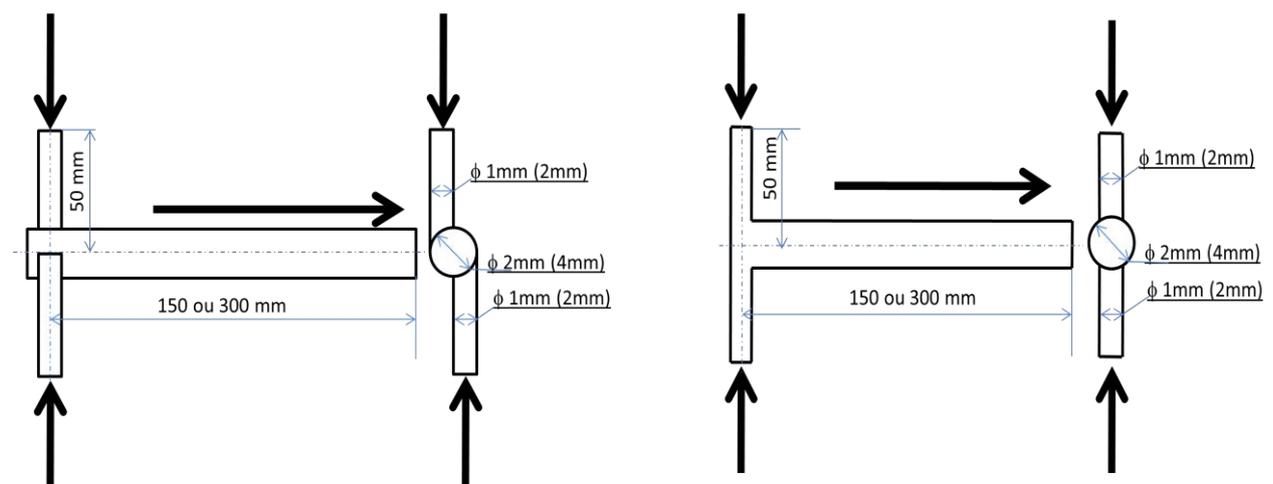


Figure III. 5 : Schéma des mélangeurs : Tube en T (droite), Tube en configuration Hartridge-Roughton (gauche).

Les vitesses de l'écoulement et les nombres de Reynolds pour les deux dimensions du mélangeur sont calculés à partir des débits d'alimentation de chaque entrée. Pour les deux types de mélangeur, le débit d'alimentation de chaque entrée doit être le même tout au long d'une expérience.

Tableau III. 4 Paramètres des deux mélangeurs (X112 et X224)

Débit (mL/min)	250,00	500,00	750,00	1000,00
Vitesse_224 (m/s)	0,66	1,33	1,99	2,65
Nombre de Reynolds	2500	5000	7500	10000
Débit (mL/min)	250,00	500,00	750,00	1000,00
Vitesse_112 (m/s)	2,65	5,31	7,96	10,62
Nombre de Reynolds	5000	10000	15000	20000

3.2.2. Le réacteur standard muni d'une turbine Rushton

Un réacteur de configuration standard de 2,5L et une turbine Rushton de diamètre de 50mm sont utilisés dans notre travail.

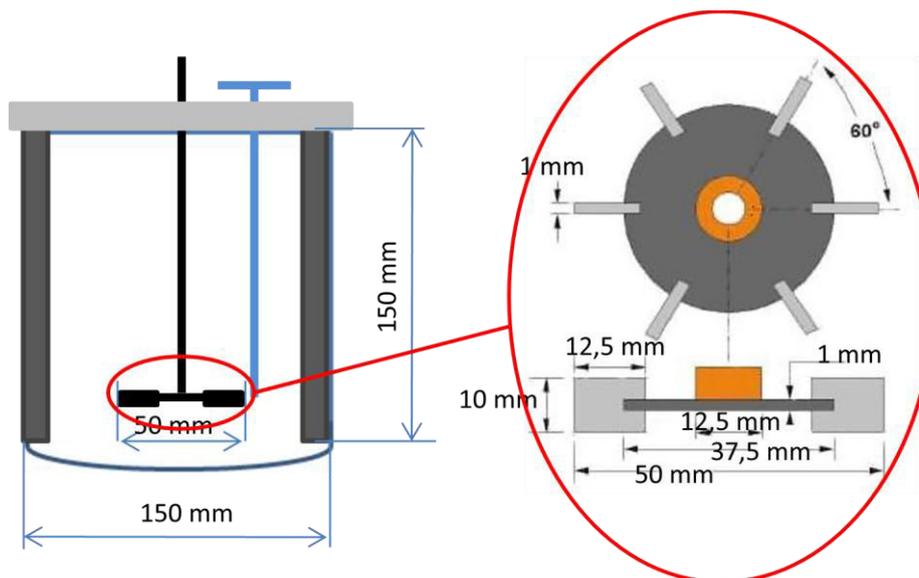


Figure III. 6 : Schéma du réacteur muni d'une turbine Rushton

Selon les équations (Eq.I. 61-64), le temps de micro-mélange $t_m \sim \sqrt{\frac{V}{\bar{\varepsilon}}}$. Dans ce cas, la puissance moyenne dissipée $\bar{\varepsilon}$ peut être exprimée de la façon suivante :

$$\bar{\varepsilon} = N_p \frac{N^3 D^5}{V} \quad (\text{Eq.III. 5})$$

- N_p est le nombre de puissance en fonction du régime d'écoulement,
- N est la vitesse d'agitation,
- D est le diamètre de l'agitateur,
- V est le volume de liquide.

La relation entre la puissance locale dissipée ε et la puissance moyenne dissipée $\bar{\varepsilon}$ est :

$$\varepsilon = \phi \cdot \bar{\varepsilon} \quad (\text{Eq.III. 6})$$

Où ϕ est le coefficient de proportionnalité qui dépend de la position dans le réacteur. La puissance locale dissipée la plus forte dans le réacteur est typiquement égale à 10 fois la puissance moyenne dans réacteur, et entre les points avec la puissance la plus forte et la plus faible, il y a environ un facteur 100.

3.2.3. Le régime semi-fermé avec recirculation

La réaction est effectuée dans un réacteur isotherme fonctionnant en régime semi-fermé. Par rapport au réacteur fermé, il permet un meilleur contrôle de la distribution de taille et de la qualité du produit.

Le bilan de population représente les bilans du nombre de particules pour chaque fraction de taille variant entre L et $L+dL$:

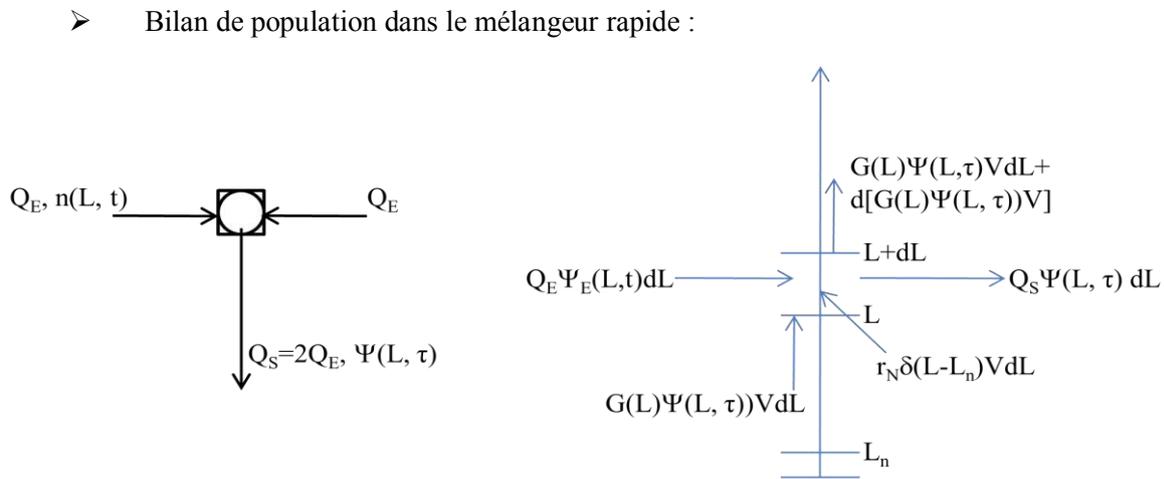


Figure III. 7 : Bilan de population dans le mélangeur

Sachant que $Q_S = 2Q_E$, $\tau = \frac{V}{Q_S} = \frac{V}{2Q_E}$, et en divisant par V et dL , on peut obtenir :

$$\frac{\partial}{\partial L} [G(L) \cdot \Psi(L, \tau)] + \frac{\partial \Psi(L, \tau)}{\partial \tau} = r_N (\Psi(L) - \Psi(L_n)) \quad (\text{Eq.III. 7})$$

Donc :

$$\frac{dG(L)}{dL} \Psi(L, \tau) + G(L) \frac{\partial \Psi(L, \tau)}{\partial L} + \frac{\partial \Psi(L, \tau)}{\partial \tau} = r_N (\Psi(L) - \Psi(L_n)) \quad (\text{Eq.III. 8})$$

Avec :

$$\Psi(L, 0) = \frac{n(L, t)}{2} \quad (\text{Eq.III. 9})$$

Sachant qu'en régime diffusionnel :

$$Sh = \frac{k_d \cdot L}{D} = 2 \quad (\text{Eq.III. 10})$$

$$G(L) = \frac{\phi_s k_d}{3 \phi_V \rho_c} s \quad (\text{Eq.III. 11})$$

On a :

$$G(L) = \frac{2\phi_S D s}{3\phi_V \rho_c L} \quad (\text{Eq.III. 12})$$

En supposant que : $k_G = \frac{2\phi_S D}{3\phi_V \rho_c}$, on obtient :

$$G(L) = \frac{k_G s}{L} \quad (\text{Eq.III. 13})$$

En introduisant (Eq.III. 13) dans (Eq.III. 8), on peut écrire :

$$-\frac{k_G s}{L^2} (L, \tau) + \frac{k_G s}{L} \frac{\partial (L, \tau)}{\partial L} + \frac{\partial (L, \tau)}{\partial \tau} = r_N (L - L_n) \quad (\text{Eq.III. 14})$$

On multiplie par L^k et on intègre de 0 à ∞ , ce qui conduit à :

$$\int_0^\infty -k_G s L^{k-2} (L, \tau) dL + \int_0^\infty k_G s L^{k-1} \frac{\partial (L, \tau)}{\partial L} dL + \int_0^\infty L^k \frac{\partial (L, \tau)}{\partial \tau} dL = \int_0^\infty L^k r_N (L - L_n) dL \quad (\text{Eq.III. 15})$$

Sachant que :

$$m_k = \int_0^\infty L^k (L) dL \quad (\text{Eq.III. 16})$$

Ainsi, (Eq.III. 15) devient :

$$\frac{dm_k}{d\tau} = L^{*k} r_N + k_G s k m_{k-2} \quad (\text{Eq.III. 17})$$

➤ Bilan de population dans le réacteur :

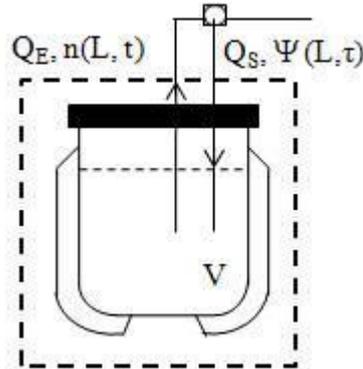


Figure III. 8 : Bilan de population dans le réacteur

En supposant que le volume total V dans le réacteur ne change pas pendant tout le processus, on a :

$$G(L) \frac{\partial n(L, t)}{\partial L} + \frac{\partial n(L, t)}{\partial t} = r_N (L - L_n) + \frac{Q_S}{V} (L, \tau_R) \quad (\text{Eq.III. 18})$$

Avec :

$$m_k(t) = \frac{M_k(t)}{V} \quad (\text{Eq.III. 19})$$

Selon le processus dans le mélangeur, on peut obtenir :

$$\frac{dM_k}{dt} = L^{*k} r_N + k_G s k m_{k-2} \frac{Q_S}{V} M(L, \tau_R) \quad (\text{Eq.III. 20})$$

où

$$M_k = \int_0^{\infty} L^k n(L) dL \quad (\text{Eq.III. 21})$$

3.2.4. Conditions opératoires

➤ Le débit d'alimentation

Le débit d'alimentation de la solution des réactifs (d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+}) est un paramètre important qui va changer la densité du mélange et le temps de passage de la solution des réactifs dans le mélangeur rapide puis influencer la distribution de taille des agglomérats.

➤ Le point d'alimentation

Dans un réacteur agité par une turbine Rushton, la puissance spécifique dissipée dépend du régime d'écoulement. Le point d'alimentation va influencer beaucoup le temps de micromélange et donc la qualité du produit obtenu. Quatre points d'alimentation sont étudiés dans notre cas ($z = -0,8\text{cm}$, $z = 0\text{cm}$, $z = 3,5\text{cm}$ et $z = 7\text{cm}$). « z » est la distance verticale selon le point référentiel $z = 0$ situé au niveau du mobile d'agitation.

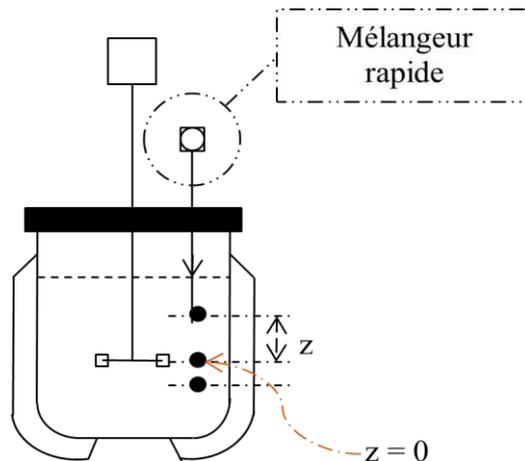


Figure III. 9 : différents points d'alimentation

Normalement, la puissance locale dissipée ϵ dans le réacteur peut être variée soit par la vitesse d'agitation, soit par le point d'alimentation selon (Eq.III. 5) et (Eq.III. 6).

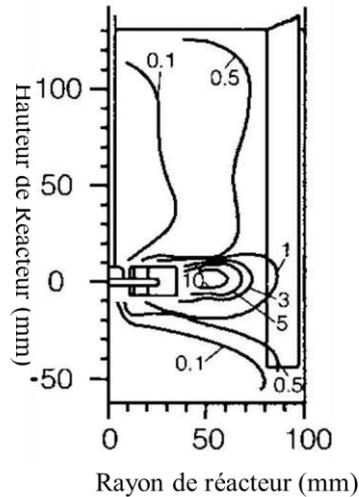


Figure III. 10 : le coefficient de proportionnalité ϕ dans un réacteur standard muni d'une Turbine Rushton

- La longueur du tube de mélange

Le temps de mélange des solutions de réactifs dans le mélangeur (le temps de passage, τ , selon (Eq.III. 17) et (Eq.III. 20)) est un paramètre important qui va influencer la vitesse de nucléation. Dans notre travail, deux longueurs de tube de mélange sont choisies pour déterminer l'influence du temps de passage pour les mélangeurs rapides en configuration Hartridge-Roughton et en configuration T (150mm et 300mm, Figure III. 5). Toutes les expériences dans ce cas sont effectuées avec un débit d'alimentation de 1L/min, qui correspond aux temps de passage suivants :

Tableau III. 5 les temps de passage calculés

τ	Mélangeur de dimension_112	Mélangeur en dimension_224
150mm	14ms	56ms
300mm	28ms	113ms

- La vitesse d'agitation

Comme le point d'alimentation, la vitesse d'agitation est aussi un paramètre important qui va influencer l'énergie locale dissipée dans le réacteur selon (Eq.III. 5) et (Eq.III. 6). Dans notre cas, différentes vitesses d'agitation sont utilisées pour réaliser la précipitation (50, 100, 200, 500 min^{-1}).

3.3. Caractérisation des particules

Dans ce travail, plusieurs techniques sont utilisées pour caractériser les particules ou les suspensions obtenues. Voici les principes de ces techniques :

3.3.1. Influence des paramètres de procédé sur la distribution de taille des agglomérats

Un granulomètre laser Malvern Mastersizer S est utilisé pour déterminer la distribution de taille des agglomérats. Cet appareil permet de réaliser l'analyse avec les échantillons en différentes conditions (suspension ou poudre). Les mesures couvrent une gamme de 0,05 à 900 microns. Le principe de fonctionnement est la diffraction laser : une lumière du laser Hélium-Néon de faible puissance est envoyée dans la cellule de mesure puis traverse la suspension de particules qui diffractent la lumière laser. Par analyse des lumières dispersées qui traversent une lentille réceptrice de type Fourier et focalisée sur un détecteur photosensible, la taille des particules peut être caractérisée selon l'angle de diffraction des lumières (plus la particule est grosse, plus l'angle de diffraction est petit). L'angle de diffraction est un paramètre qui dépend seulement de la taille des particules quelle que soit la position dans la cellule de mesure. Dans notre système, une lentille de distance focale 300 mm est utilisée pour une gamme de 0.05-900 microns.



Figure III. 11 : Granulométrie laser

Selon Fraunhofer, l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules. Plus la particule est grosse, plus elle dévie la lumière, et plus l'angle de déviation par rapport à la propagation sera faible. Mais cette théorie ne s'applique qu'à des particules de taille supérieure à la longueur d'onde (la taille des particules compatible pour la théorie de Fraunhofer défini dans ISO 13320 doit être supérieure de 40 fois la longueur de laser utilisé, 25 μm dans le cas du laser Hélium-Néon). Dans le cas où le diamètre des particules est inférieur à la longueur d'onde, la théorie de Fraunhofer cesse d'être valable et on utilise la théorie de Mie, qui se base pour sa part sur les approximations de Rayleigh. Dans le cadre de la théorie de Mie, on suppose que le faisceau laser est non seulement diffracté par les particules, mais qu'il est également réfléchi et diffusé. La lumière va se propager jusqu'à ce qu'il y ait une variation dans l'indice de réfraction du milieu de propagation. Cette variation d'indice va créer une réfraction du faisceau monochromatique, le laser arrivera sur le détecteur en ayant subi plusieurs variations de sa direction de propagation. Par conséquent, la théorie de Mie nécessite une connaissance des propriétés optiques des particules et du milieu de dispersion.

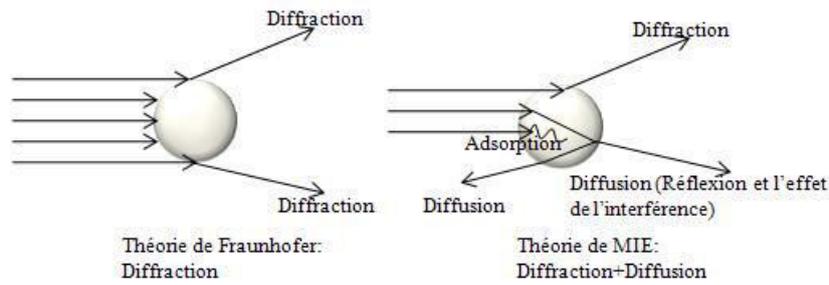


Figure III. 12 : Théorie de modèle d'approximation

Les résultats obtenus sont les fractions volumiques de taille des particules $\Delta V(L_i)/V_{total}$ pour chaque classe de taille des particules $[L_i, L_{i+1}]$. Pour mieux représenter la distribution de la taille des particules, ces résultats sont transformés en une distribution normée de la taille des particules en volume $g(L)$.

Sachant que $\sum_i \Delta V(L_i) = V_{total}$ et $g(L) = \frac{1}{V_{total}} \frac{dV}{dL}$, on a :

$$g(L_i) \approx \frac{\Delta V(L_i)}{V_{total}} \frac{1}{L_{i+1} - L_i} \quad (\text{Eq.III. 22})$$

- $\Delta V(L_i)$ est le volume des particules de taille comprise entre L_i et L_{i+1} ,
- V_{total} est le volume total des particules,

3.3.1.1. L'influence des différents mélangeurs rapides

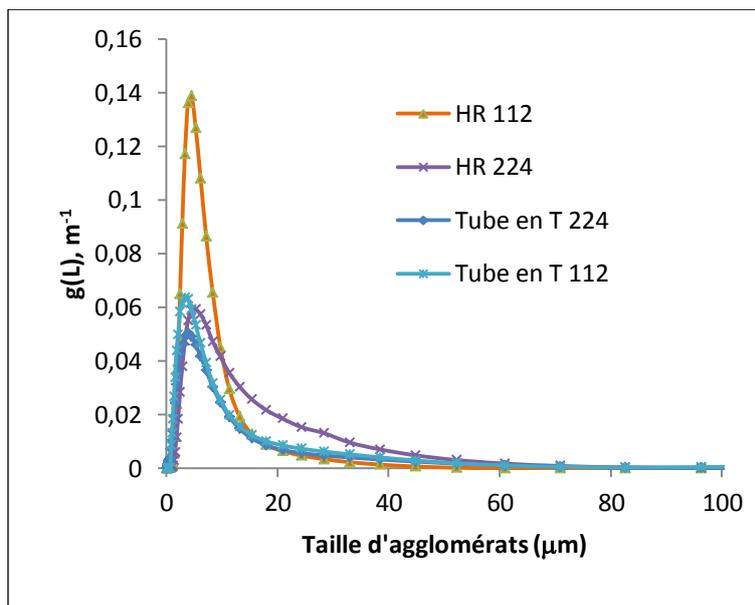


Figure III. 13 : Distributions de taille des agglomérats en fonction des différents mélangeurs rapides

Les nanoparticules de magnétite sont fabriquées par 4 différents mélangeurs (T112, HR112, T224 et HR224). En fin d'expérience, un échantillon de suspension est prélevé et dilué avec la même solution après réaction pour effectuer les mesures de distributions de taille des agglomérats par granulométrie laser avec un appareil du type Malvern Mastersizer S.

Les résultats des distributions obtenues en pourcentage volumique $g(L) dL$ sont traités et transformés en distributions de taille de particules $g(L)$. Dans la Figure III. 13, les distributions de taille

d'agglomérats obtenues en utilisant les mélangeurs T112, HR112, T224 et HR224 sont représentées. Dans tous les cas, nous avons obtenu des distributions monomodales. Les tailles moyennes d'agglomérats des quatre distributions sont approximativement les mêmes, de l'ordre de 10 μm . Pour les deux types de mélangeur, les pics obtenus par les mélangeurs de petite dimension sont plus étroits que pour la dimension supérieure. Et avec la même dimension, le pic du mélangeur en configuration Hartridge-Roughton est plus monodisperse que pour le tube en T. Sachant que le milieu réactionnel pour les quatre expériences est le même, nous pensons que cette différence est due au fait que dans le cas du mélangeur en configuration Hartridge-Roughton, le mélange dans le micromélangeur est bien plus intensif (la constante de temps du micromélange est de l'ordre de 1 ms).

3.3.1.2. L'influence du débit d'alimentation

Les nanoparticules sont préparées avec différents débits d'alimentation avec les mélangeurs rapides HR112 et T112.

La **Figure III. 14** montre les distributions de taille d'agglomérats obtenus avec le mélangeur rapide HR112 en fonction du débit d'alimentation. Dans tous les cas, les agglomérats obtenus sont relativement dispersés, mais dans le cas du débit d'alimentation de 1000mL/min, la distribution est bien plus étroite que pour les débits plus petits. Les tailles moyennes en volume des agglomérats sont environ 8 μm pour 1000mL/min, 24 μm pour 750 mL/min, 22 μm pour 500 mL/min et 24 μm pour 250 mL/min.

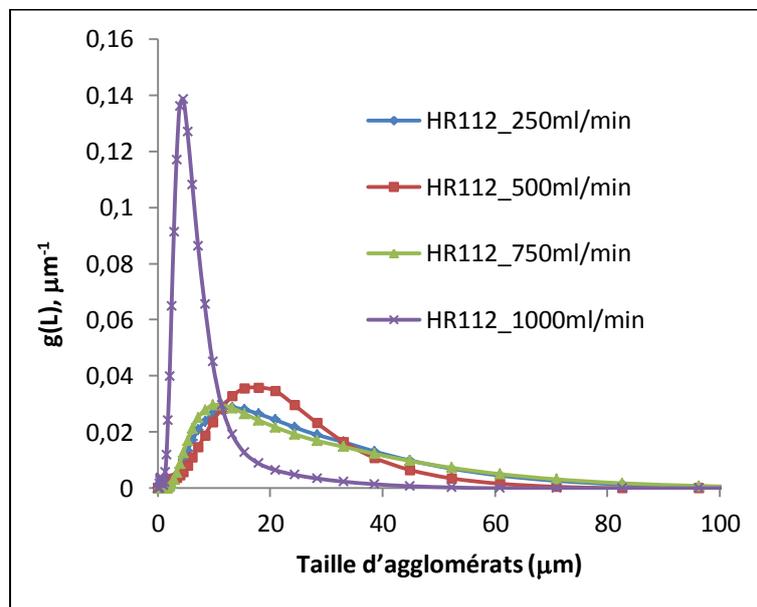


Figure III. 14 : Distributions de taille des agglomérats en fonction des différents débits d'alimentation avec le mélangeur rapide HR112

Les nanoparticules sont aussi préparées avec le mélangeur rapide T112 en fonction de différents débits d'alimentation de 250mL/min à 1000mL/min.

La **Figure III. 15** montre les distributions de taille d'agglomérats obtenus avec le mélangeur rapide T112 en fonction du débit d'alimentation. Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus pour le

mélangeur HR112 mais la différence entre 1000mL/min et les autres débits est un peu moins évidente que dans le cas de HR112. Toutes les distributions de taille des agglomérats sont monodispersées, mais spécialement dans le cas du débit d'alimentation de 1000mL/min, la distribution est bien plus étroite et donc bien plus monodisperse que pour les débits plus petits. Les tailles moyennes des agglomérats sont environ 10 μm pour 1000mL/min, 24 μm pour 750 mL/min, 24 μm pour 500 mL/min et 23 μm pour 250 mL/min.

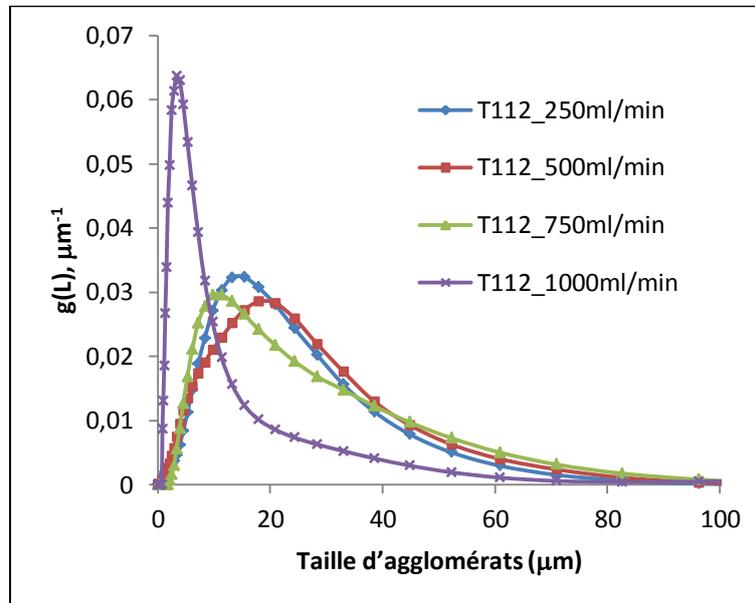


Figure III. 15 : Distributions de taille des agglomérats en fonction des différents débits d'alimentation avec le mélangeur rapide T112

La différence de taille moyenne d'agglomérats obtenus est probablement due à l'intensité de mélange, le temps de passage et la couche limite dans le mélangeur. Il n'y a pas une relation linéaire pour les tailles moyennes des agglomérats obtenus en fonction du débit d'alimentation, car les paramètres discutés donnent une influence simultanée très complexe sur la précipitation.

3.3.1.3. L'influence de la vitesse d'agitation

Les particules sont préparées avec le mélangeur HR224 à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 200, 500 min^{-1}) pour vérifier l'influence de l'agitation sur la précipitation des nanoparticules. Selon des travaux antérieurs [5], la vitesse d'agitation donne très peu d'influence sur la précipitation au niveau des agglomérats et aussi au niveau des nanoparticules.

La **Figure III. 16** montre les distributions de taille d'agglomérats obtenus avec le mélangeur rapide HR224 en fonction de la vitesse d'agitation. Elle montre bien que dans tous les cas une distribution assez étroite est obtenue, et toutes les courbes ont une quasi-même forme. La taille moyenne d'agglomérats obtenue est environ 15 μm pour quatre cas étudiés. La vitesse d'agitation ne joue donc pas un rôle important dans ce cas.

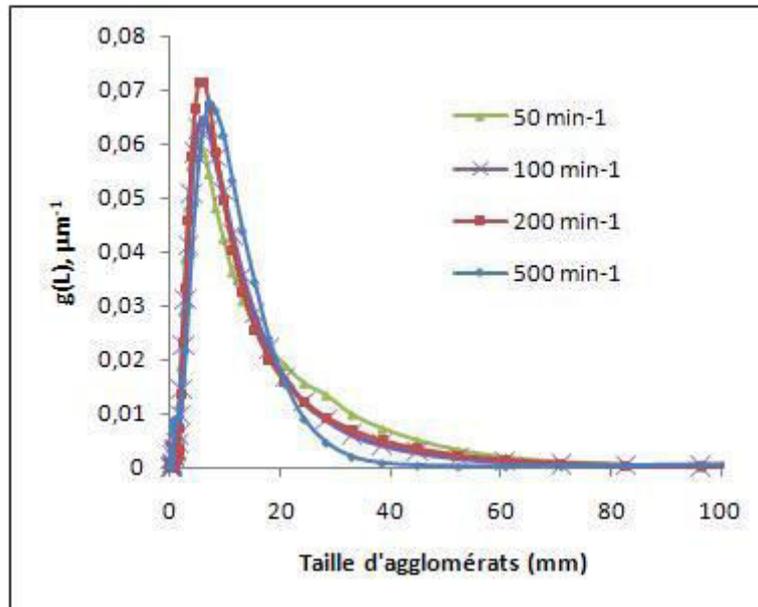


Figure III. 16 : Distributions de taille des agglomérats à différentes vitesses d'agitation avec le mélangeur rapide HR224 (débit 1000mL/min)

Ce phénomène est expliqué par Tomi et Bagster [6] qui ont établi que la taille maximale des agglomérats était dépendante de la vitesse d'agitation suivant une loi puissance :

$$(d_p)_{max} \sim \varepsilon^\gamma \quad (\text{Eq.III. 23})$$

où γ a une valeur nulle ou proche de 0 pour des agglomérats beaucoup plus petits que l'échelle de Kolmogorov définie par (Eq.I. 57) :

$$L_k = \left[\frac{v^3}{\varepsilon} \right]^{1/4} \quad (\text{Eq.III. 24})$$

Dans notre cas, l'échelle de Kolmogorov a des valeurs variant entre 40 μm (pour $N=500$) et 220 μm (pour $N=50$).

3.3.1.4. L'influence du point d'injection

Les particules sont préparées avec le mélangeur rapide HR112 en différents points d'alimentation. Selon la **Figure III. 10**, cela donne une énergie dissipée locale plus grande au point $z=0$ dans un réacteur standard agité par une Turbine Rushton ($\varepsilon_{z=0} > \varepsilon_{z=-0,8} > \varepsilon_{z=3,5} > \varepsilon_{z=7}$).

La **Figure III. 17** représente les distributions de taille d'agglomérats obtenus en chaque point d'alimentation. Dans tous les cas, une distribution étroite est obtenue. Les tailles moyennes d'agglomérats obtenus sont environ 8 μm pour le point $z=0$ cm, 13 μm pour le point $z=3,5$ cm, 11 μm pour le point $z=7$ cm et 19 μm pour le point $z=-0,8$ cm. Ces résultats montrent bien dans le cas du point référentiel $z=0$, que le pic est plus étroit et la taille moyenne d'agglomérats plus petite. Mais dans les trois autres cas, ils n'ont pas bien représenté l'effet de l'énergie dissipée locale : au point $z=7$, la taille moyenne d'agglomérats est plus petit que dans le cas du point $z=3,5$ et $z=-0,8$.

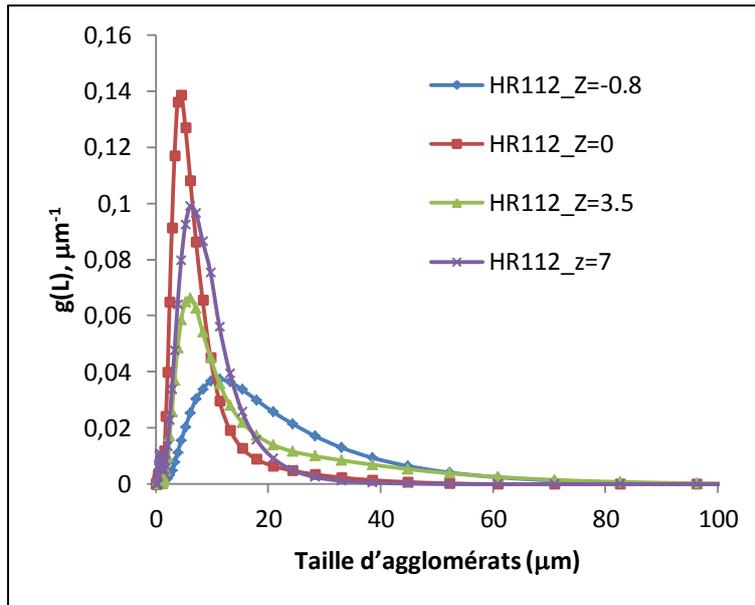


Figure III. 17 : Distributions de taille des agglomérats en différents points d'injection avec le mélangeur rapide HR112 (débit 1000 mL/min)

3.3.1.5. L'influence de la longueur de tube de mélange

Différentes longueurs de tube de mélange sont utilisées pour fabriquer les nanoparticules de magnétite pour deux mélangeurs HR112 et T112.

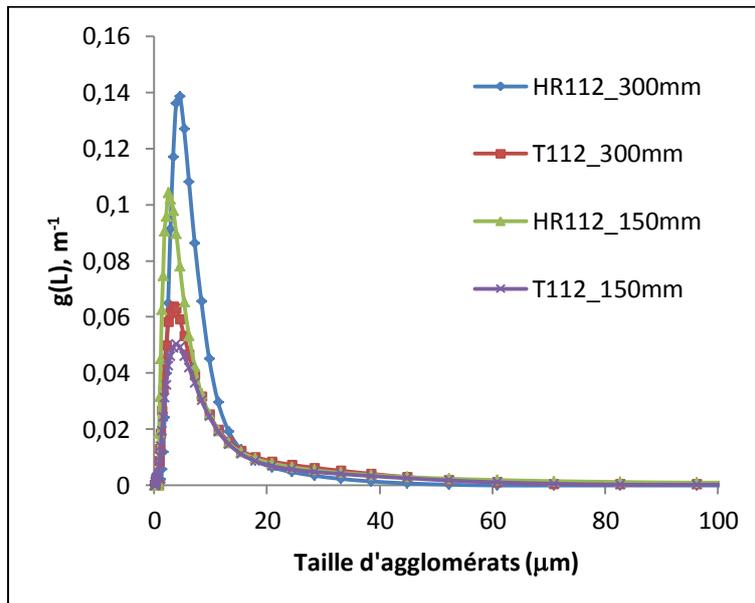


Figure III. 18 : Distributions de taille des agglomérats pour différentes longueurs de tube de mélange (débit 1000 mL/min)

La Figure III. 18 représente les distributions de taille d'agglomérats obtenus avec deux types de mélangeur rapide de différentes longueurs. Dans tous les cas, une distribution d'agglomérats étroite est obtenue. Les tailles moyennes d'agglomérats des quatre distributions sont approximativement les mêmes, de l'ordre de 10 μm .

3.3.2. Microscopie électronique à balayage

Cette technique permet l'observation de particules submicroniques. Les observations ont été réalisées au moyen d'un appareil JEOL JSM. Après lavage avec de l'eau déminéralisée 3 fois, les particules en suspension dans l'eau (0,01%) sont déposées sur un porte - échantillon recouvert d'un ruban adhésif double-face. L'évaporation de l'eau a lieu à température ambiante une nuit. La métallisation de la surface des échantillons est ensuite réalisée avec un mélange constitué de 60% de palladium et 40% d'or, pendant 5 minutes sous vide à 1,2 kV et 5mA de courant imposé.

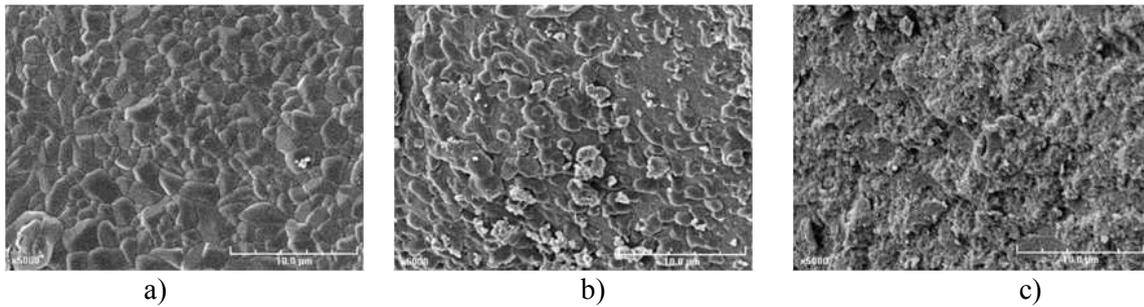


Figure III. 19 : Photos MEB : a) Tube en T112, b) HR 224, c) HR 112

La Figure III. 19 montre les photographies des agglomérats obtenus avec les mélangeurs en T112 (a), HR224 (b) et HR112 (c). Il apparaît que les structures des deux premiers échantillons sont similaires, tandis que la structure du troisième échantillon est très différente par rapport aux deux premières. Dans tous les cas, les agglomérats obtenus ne sont pas homogènes. La taille des petits grains varie beaucoup selon les trois images, mais dans le cas de HR112, les agglomérats sont plus fins et aussi plus homogènes que dans les deux autres cas.

Concernant la taille des particules élémentaires formant les agglomérats, dans notre cas la microscopie électronique à balayage n'a pas une résolution suffisante pour donner une estimation de la taille des cristallites.

3.3.3. L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote

Dans notre cas, un appareil Sorptomatic 1990 (ThermoQuest CE Instruments) est utilisé pour déterminer la surface spécifique et la distribution de taille des pores de nos échantillons.



Figure III. 20 : Appareil Sorptomatic 1990

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote est obtenue en déterminant la quantité de gaz nécessaire pour former une monocouche de gaz à la surface du solide. La méthode BET peut être utilisée pour calculer la quantité nécessaire pour constituer la monocouche et elle est très utilisée pour expliquer le phénomène d'adsorption de gaz sur la surface du solide, puis déterminer la surface spécifique du produit. Cette méthode est publiée la première fois par Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett et Edward Teller en 1938 [7]. « BET » est constitué des initiales des trois noms des auteurs cités précédemment. Ils ont trouvé que l'isotherme d'adsorption du di-azote sur un catalyseur à 77,4K entre la pression relative et la quantité adsorbée présentait une partie quasi linéaire. En supposant que :

- L'équation est basée sur la relation de Langmuir (un seul type de site d'adsorption indépendant, absence d'interactions entre les molécules adsorbées).
- Pour les couches autres que la première couche, l'énergie d'adsorption est égale à l'énergie de liquéfaction E_L ($E_2=E_3=\dots=E_{i-1}=E_i=E_L$).
- Le nombre infini des couches est à $\frac{p}{p^0} = 1, (i = \infty)$.

Dans le cas du gaz parfait, la surface spécifique est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{n^a}{n_m^a} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)} \quad (\text{Eq.III. 25})$$

- n^a est la quantité adsorbée,
- n_m^a est la quantité nécessaire pour constituer la monocouche
- C est la constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche E_1 , à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable E_L , à la température T de l'adsorption et à la constante molaire des gaz R . $C = \exp\left[\frac{E_1-E_L}{RT}\right]$
- x est la pression relative d'équilibre. $x = \frac{p}{p^0}$, où p est la pression d'équilibre et p^0 est la pression de vapeur saturante.

Ainsi, on peut obtenir la forme de l'équation transformée BET :

$$\frac{p}{n^a(p^0 - p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{C - 1}{n_m^a C} \cdot \frac{p}{p^0} \quad (\text{Eq.III. 26})$$

La méthode utilisée pour déterminer la distribution de taille des pores est la méthode de Barret, Joyner et Halenda (méthode BJH [8]).

3.3.3.1. La taille caractéristique des nanoparticules

La surface spécifique " a_s " peut être exprimée selon l'équation :

$$a_s = \frac{\phi_s L^2 N}{\phi_V \rho_c L^3 N} \quad (\text{Eq.III. 27})$$

- L est la taille caractéristique des nanoparticules,
- N représente leur nombre dans l'agglomérat,
- ρ_c la densité des monocristaux (dans notre cas, $\rho_{Fe_3O_4} = 5,175 \text{ g/cm}^3$),
- ϕ_s et ϕ_V sont respectivement les facteurs de forme surfacique et volumique des monoparticules,

La magnétite est un matériau pur avec différentes valences d'ion de fer (Fe^{2+} et Fe^{3+}) qui a une structure de spinelle inverse cubique (Cubique hexakisocétaédrique) à la température ambiante. Les ions Fe^{2+} sont dans les sites octaédriques et les ions Fe^{3+} sont dans les sites octaédriques et tétraédriques (**Figure III. 21**).

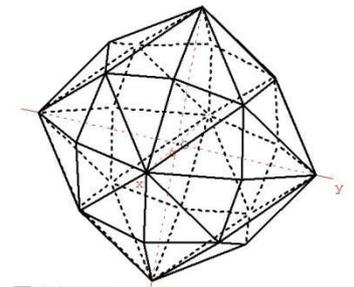


Figure III. 21 : Structure cristalline cubique hexakisocétaédrique

Selon la **Figure III. 21**, le rapport ϕ_s/ϕ_V est pratiquement égal à celui de la sphère qui vaut 6. De ce fait, connaissant la surface spécifique donnée par l'adsorption BET, on peut estimer la taille moyenne des nanoparticules de magnétite selon la formule :

$$L = \frac{6}{a_s \rho_c} \quad (\text{Eq.III. 28})$$

3.3.3.2. Le niveau fractal

Le niveau fractal est une notion créée par Benoît Mandelbrot en 1974 [9], schématisé sur la **Figure III. 22** :

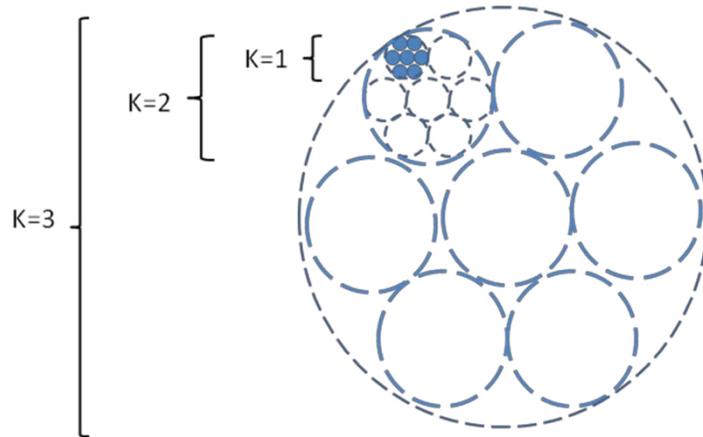


Figure III. 22 : Modèle du niveau fractal

L'analyse BET fournit aussi le volume poreux par unité de masse " v_p " (en $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) et le diamètre moyen des pores " d_p ". A partir du volume poreux, on peut calculer la porosité " ε " des agglomérats de magnétite ($5,175 \text{ g cm}^{-3}$ est la densité de la magnétite) :

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_p + V_{\text{magnétite}}} = \frac{V_p}{V_p + \frac{1}{5,175}} = \frac{V_p}{V_p + 0,193}$$

(Eq.III. 29)

Le processus d'agglomération sans le réarrangement ultérieur des particules élémentaires dans l'agglomérat donne toujours un agglomérat de structure fractale. A partir de la porosité, on peut estimer le nombre moyen de niveaux "fractals" de notre solide. En considérant l'ensemble des agglomérats comme des fractals mathématiques (chaque niveau a le même nombre d'éléments), on peut obtenir la formule :

$$1 - \varepsilon = (1 - \varepsilon_0)^k \quad (\text{Eq.III. 30})$$

Ainsi le nombre moyen de niveaux fractals k peut être représenté comme :

$$k = \frac{\ln(1 - \varepsilon)}{\ln(1 - \varepsilon_0)} \quad (\text{Eq.III. 31})$$

- ε est la porosité des agglomérats de magnétite,
- ε_0 est la porosité propre de chaque niveau.

Vue la forme des particules élémentaires de magnétite (assez proche de la sphère, voir [Figure III. 21](#)) et des agglomérats (des sphéroïdes), nous avons accepté pour " ε_0 " la valeur de porosité des sphères monodisperses en "empilement au hasard" égale à 0,36.

3.3.3.3. L'influence des différents mélangeurs rapides

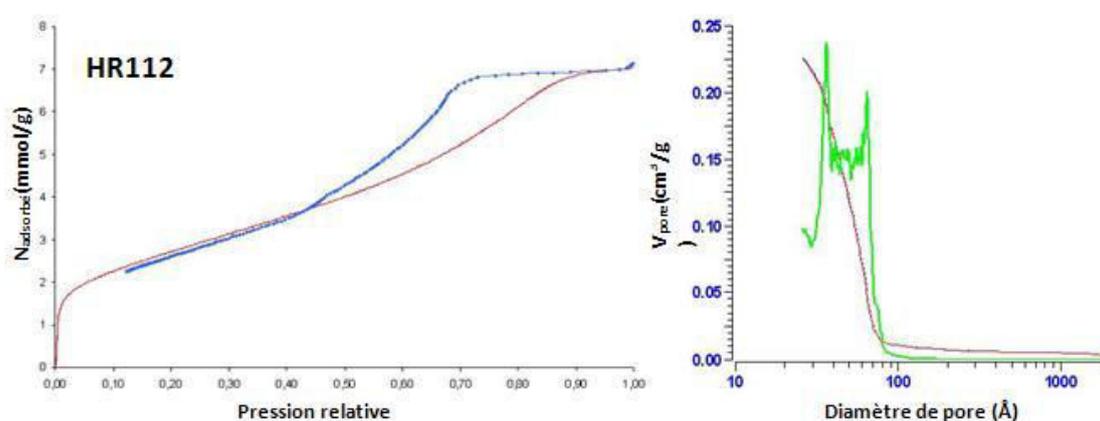
Les nanoparticules obtenues sont lavées 3 fois avec de l'eau déminéralisée, puis séchées. La mesure de la surface spécifique à l'aide de l'analyse BET fournit une information précieuse sur la structure interne des agglomérats, ainsi que sur la taille des particules élémentaires qui est présentée dans le [Tableau III. 6](#).

Tableau III. 6 Les grandeurs caractéristiques mesurées et calculées des particules élémentaires et des agglomérats de magnétite.

Mélangeur	Surface spécifique (m ² /g)	Diamètre moyen des pores (nm)	Taille moyenne des particules (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)	Porosité (-)	Niveau fractal moyen (-)
HR 112	220	5	5	0,3	0,6	1,8
T 112	193	6	6	0,3	0,6	1,9
HR 224	126	4	9	0,2	0,5	1,4
T 224	49	5	24	0,1	0,3	1,0

Ce tableau rassemble les grandeurs caractéristiques mesurées, ainsi que les grandeurs calculées selon (Eq.III. 28), (Eq.III. 29) et (Eq.III. 31), sachant que la densité de la magnétite est de 5175 kg m⁻³. Ce tableau montre clairement que l'utilisation des mélangeurs rapides permet la production de particules nanométriques de magnétite et que l'efficacité du mélangeur influence fortement la qualité de la magnétite obtenue tant au niveau "particule élémentaire" (taille, surface spécifique), qu'au niveau "agglomérat" (volume poreux, porosité, fractalité).

La **Figure III. 23** représente les courbes d'adsorption-désorption d'azote et la distribution de taille de pores obtenue selon la méthode BJH avec différents mélangeurs rapides. Dans les quatre cas, un type IV de méso-porosité est obtenu. Toutefois la forme de courbes HR112 et T112 est très similaire et différente de la forme des courbes HR224 et T224 qui peut être due à des tailles de particules différentes. Les distributions de taille de pores entre 4 et 8 nm sont de type méso-poreux, mais les pics des distributions observées vers 4nm sont faux en apparence en raison de l'appareil utilisé. Le volume de gaz N₂ adsorbé pour HR112 et T112 est bien plus grand que dans les cas de HR224 et T224 et les courbes ont la même apparence. Dans le cas de HR112 et T112, les particules obtenues sont plus petites et avec un arrangement qui donne un volume poreux plus grand et un niveau fractal plus haut.



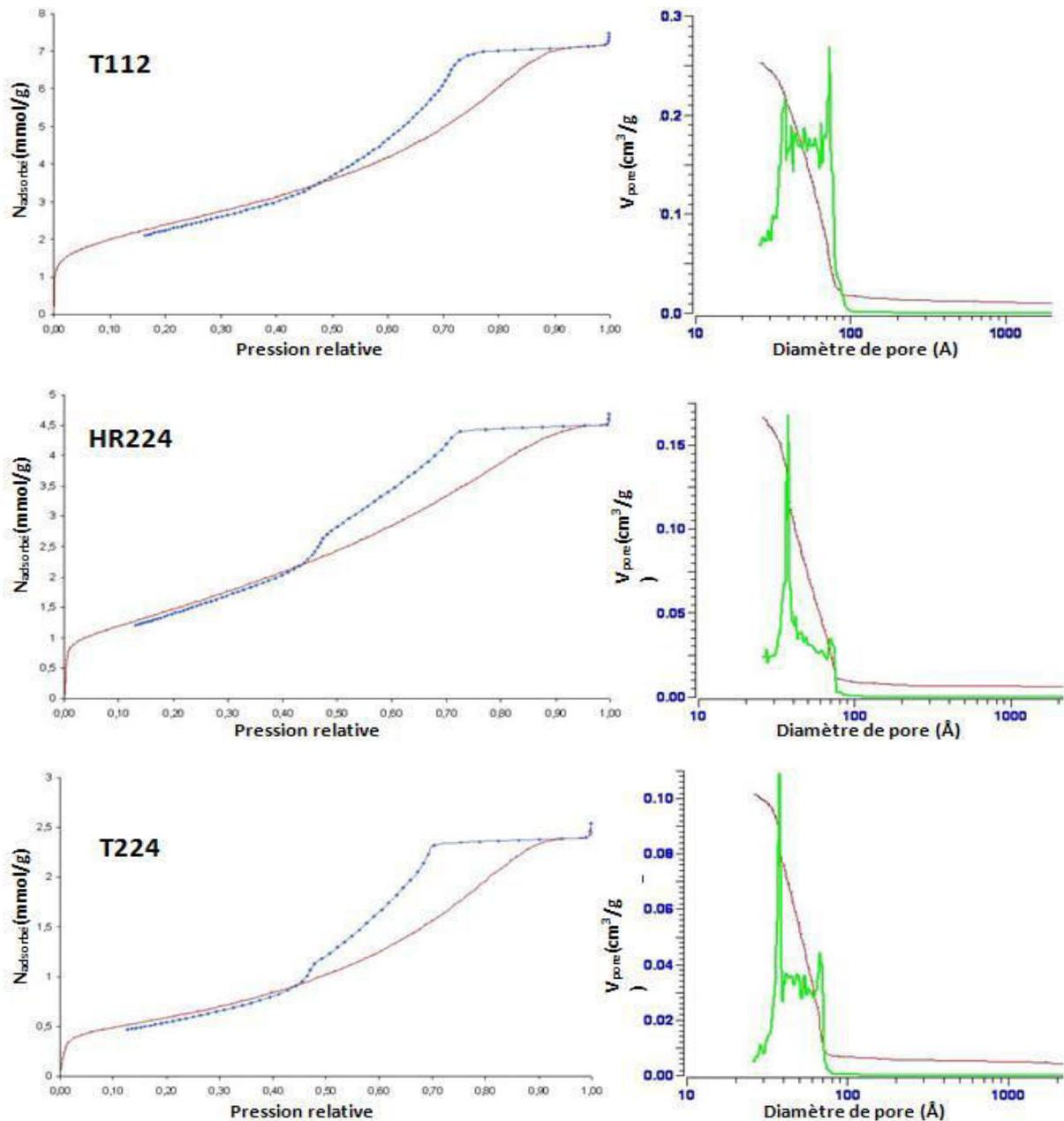


Figure III. 23 : L'isotherme d'adsorption-désorption et la distribution de taille de pores selon BJH pour les différents mélangeurs rapides (HR112, T112, HR224, T224)

3.3.3.4. L'influence du débit d'alimentation

Le **Tableau III. 7** représente les résultats des tailles de particules préparées avec les mélangeurs HR112 et T112 pour différents débits d'alimentation. Dans le cas du mélangeur HR112, quand le nombre de Reynold est supérieur à 10000, la taille des particules ne change quasiment pas. Dans le cas du mélangeur T112, la taille des particules varie légèrement entre 5 et 6 nm. En fait, le temps de micromélange est très petit et donne une sursaturation très élevée qui donne une vitesse de nucléation très proche de la vitesse maximale. Ainsi le micromélange ne peut jouer un rôle important pour influencer la vitesse de nucléation. Dans tous les cas, un tube de longueur 300 mm est utilisé pour

effectuer les expériences qui donnent un temps de passage très petit d'environ quelques millisecondes. En effet, la croissance ne génère pas un grand impact sur le changement de la taille des particules.

Tableau III. 7 Les tailles de particules pour différents débits d'alimentation avec les mélangeurs rapides HR112 et T112

Débit (mL/min)	250	500	750	1000
Vitesse dans le tube de mélange (m/s)	2,7	5,3	8,0	10,6
Nombre de Reynolds (-)	5000	10000	15000	20000
Taille des particules_HR112 (nm)	8,3	5,2	5,1	5,0
Taille des particules_T112 (nm)	5,7	6,3	5,4	6,0

3.3.3.5. L'influence de la vitesse d'agitation

Le **Tableau III. 8** représente les tailles de particules obtenues avec le mélangeur HR224 pour une longueur de tube de mélange de 300mm et opérant avec un débit d'alimentation de 1L/min pour différentes vitesses d'agitation. La taille des particules change un peu de 11 à 9 nm, ce qui peut s'expliquer par le fait que la quantité de OH^- introduite dans le mélangeur n'est pas suffisante pour compléter la réaction.

Tableau III. 8 Les tailles de particules pour différentes vitesses d'agitation avec le mélangeur rapide HR224

Vitesse d'agitation (cm^{-1})	50	100	200	500
Taille des particules_HR224 (nm)	11	11	10	9

3.3.3.6. L'influence du point d'injection

Les nanoparticules préparées aux différents points d'alimentation sont analysées par adsorption-désorption d'azote. Les tailles moyennes calculées à partir de la surface spécifique sont présentées dans **Tableau III. 9** :

Tableau III. 9 Les tailles de particules en différents points d'alimentation avec le mélangeur rapide HR112

Position d'alimentation	$z=-0,80$	$z=3,5$	$z=0$	$z=7,0$
Taille des particules_HR112 (nm)	5,7	10,0	5,0	18,8

Ces résultats montrent qu'il y a une grande différence des tailles moyennes des nanoparticules dans les quatre cas. Très clairement, le micromélange influence directement la qualité du produit (la distribution de taille d'agglomérats, la taille moyenne des particules). Il peut aussi confirmer que la nucléation n'est pas finie dans le mélangeur rapide. Un mauvais micromélange des solutions de réactifs et de la solution $NaNO_3$ favorise la croissance des particules.

Toutefois, au cours des expériences, on peut observer visuellement que les couleurs des suspensions ne sont pas toujours noires (la couleur de la magnétite). Excepté pour la position $z=0$ pour laquelle la

suspension est de couleur noire, la couleur est marron ou rouge pour les trois autres positions. Il y a donc formation de maghémite ou hématite. Une analyse de spectroscopie infra rouge est donc réalisée pour déterminer les impuretés dans les produits obtenus (voir 3.4, **Figure III. 25**).

3.3.3.7. L'influence de la longueur du tube de mélange

Des particules sont préparées pour différentes longueurs du tube de mélange, afin de déterminer l'influence du temps de passage sur la taille moyenne des particules.

Les tailles des nanoparticules calculées à partir de la surface spécifique sont présentées dans le **Tableau III. 10**. Elles montrent bien qu'avec les deux mélangeurs, la taille des particules obtenues par un tube de mélange plus long (300 mm) est plus petite que celle préparées par un tube de mélange plus court (150 mm).

Tableau III. 10 Les tailles de particules préparées avec différentes longueurs du tube de mélange

Longueur du tube de mélange (mm)	150	300
Taille des particules_HR112	6,7	5
Taille des particules_T112	7,4	6

3.3.4. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse utilisée pour la détermination, l'identification ou la confirmation de structure de produits connus ou non. Un spectre infrarouge permet en effet de mettre facilement en évidence la présence de certains groupements fonctionnels, et peut servir de "carte d'identité spectroscopique" pour une molécule ou un matériau. Une spectroscopie Digilab Excalibur 3000 (séparatrice en CsI : gamme spectrale étendue : 4500-225 cm^{-1}) est utilisée. L'accès aux basses énergies est particulièrement intéressant pour étudier les vibrations des liaisons métal-ligand.

La technique de pastille KBr est utilisée pour préparer les échantillons. C'est l'une des techniques les plus utilisées et souvent très pratique et rapide à mettre en œuvre pour de très nombreux produits pulvérulents. Elle donne de bons résultats qualitatifs et semi-quantitatifs, même si les coefficients d'extinction mesurés sont légèrement inférieurs à cause des difficultés d'une bonne dispersion. Elle consiste à faire un mélange homogène de 0,5 à 4% du produit à étudier avec un produit transparent (KBr) dans l'IR et facilement broyable, puis à presser le mélange obtenu pour obtenir une pastille d'environ 1 mm d'épaisseur.

Pour chaque expérience, les particules sont lavées à l'eau déminéralisée 3 fois, puis séchées par lyophilisation pendant environ 60 heures. Environ 4 mg de poudre de magnétite est mélangé et pilé avec 300 mg de poudre de KBr pour préparer une pastille d'échantillon par un traitement de pression de 8 tonnes pendant 5 minutes.



Figure III. 24 : Spectroscopie IR à transformée de Fourier (Digilab Excalibur 3000)

Le spectre IR montre un pic asymétrique à 575 cm^{-1} typique de la magnétite. Les épaulements à gauche (vers 625 et 725 cm^{-1}) sont caractéristiques de la maghémite [10].

Tableau III. 11 Bandes infrarouges de la magnétite, maghémite et hématite pour longueurs d'onde comprises entre 400 et 1000cm^{-1} [11]

Oxyde de fer	Bandes IR (cm^{-1}) ± 5
Magnétite	570-590
Maghémite	730, 695, 630, 590, 560, 480, 440
Hématite	540, 470

La **Figure III. 25** montre les spectres Infrarouge des particules obtenues aux différents points d'alimentation. Elle illustre très bien que parmi les quatre points d'alimentation, seulement au point $z=0$, un précipité de magnétite pure est observé. Pour les produits $z=-0,8$ et $z=3,5$, il y a peut être une couche de maghémite sur le cœur de magnétite. Enfin pour le point $z=7$, il y a une grande quantité d'hématite dans les particules. Cela peut être expliqué par le fait que l'énergie locale dissipée joue un rôle non seulement sur la taille des particules mais aussi sur la phase précipitée via la qualité du micromélange

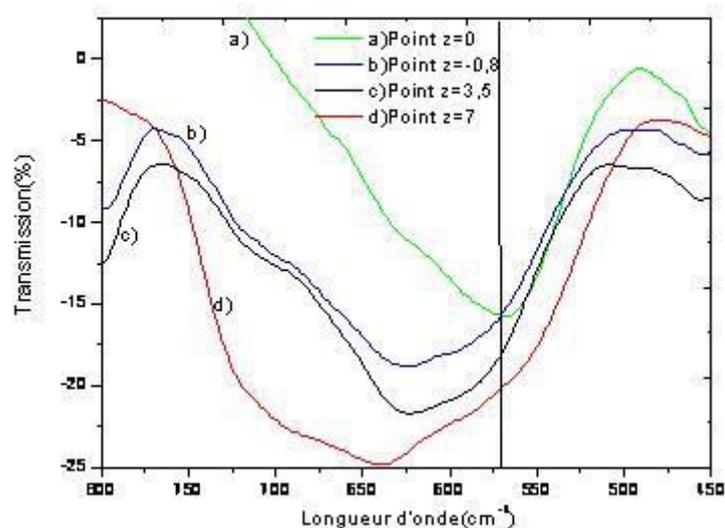


Figure III. 25 : Spectres Infrarouges de particules préparées aux différents points d'alimentation

3.3.5. Microscopie Electronique à Transmission (MET) et Spectroscopie X à Dispersion d'Énergie (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX ou EDXS)

La réalisation du premier microscope électronique à transmission (MET) date de 1931 par Ernst Ruska qui fut naturellement récompensé du prix Nobel en 1986. Le MET est utilisé pour visualiser la matière dans son volume, simultanément dans l'espace réel et dans l'espace réciproque (espace de Fourier). Il permet d'atteindre des résolutions spatiales de 1 à 2 Å (0,1-0,2 nm). La structure des matériaux cristallins peut ainsi être visualisée à l'échelle atomique. Des progrès spectaculaires ont porté sur la nature des sources d'électrons et la correction des défauts instrumentaux. Une avancée technique importante est aussi celle du couplage désormais possible de la microscopie électronique haute résolution et des microanalyses chimiques (par exemple l'Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX). L'utilisateur peut aussi disposer à la fois d'une information diffractométrique, structurale directe et microchimique. La dualité onde- corpuscule se traduit par une relation entre longueur d'onde associée et énergie. Selon la théorie de Louis de Broglie, à une particule en mouvement est associée une onde de longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (\text{Eq.III. 32})$$

- λ est la longueur d'onde,
- h est la constante de Planck,
- m est la masse de la particule,
- E est l'énergie cinétique $E = \frac{1}{2}mv^2$,
- v est la vitesse de l'électron.

Dans le cas des électrons très énergétiques, il faut tenir compte de la masse relative :

$$m = m_0 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-1/2} \quad (\text{Eq.III. 33})$$

- m_0 est la masse de l'électron au repos,
- c est la vitesse de la lumière dans le vide.

Pour l'énergie $E \leq 200 \text{ KeV}$, (Eq.III. 32) devient :

$$\lambda = \frac{12,26}{\sqrt{E}} \quad (\text{Eq.III. 34})$$

Pour améliorer la résolution du microscope, il y a 3 solutions selon l'équation d'Airy :

$$d = \frac{0,61\lambda}{n \sin \alpha} \quad (\text{Eq.III. 35})$$

- d est la résolution qui est définie comme la plus petite distance entre deux points de l'objet que le microscope permet de résoudre.
- Diminuer la longueur d'onde λ ,
- Augmenter l'ouverture α ,
- Augmenter l'indice de réfraction n .

Pour le microscope électronique on ne sait pas construire des objectifs à grande ouverture et l'indice de réfraction du vide est égal à 1. Le gain en résolution n'est donc lié qu'au gain sur λ . Pour les électrons, en sachant que $\sin \alpha \sim \alpha$ et $n=1$, l'équation se simplifie comme :

$$d = \frac{0,61\lambda}{\alpha} \quad (\text{Eq.III. 36})$$

Le principe de fonctionnement d'un MET est représenté sur le schéma de la **Figure III. 26** :

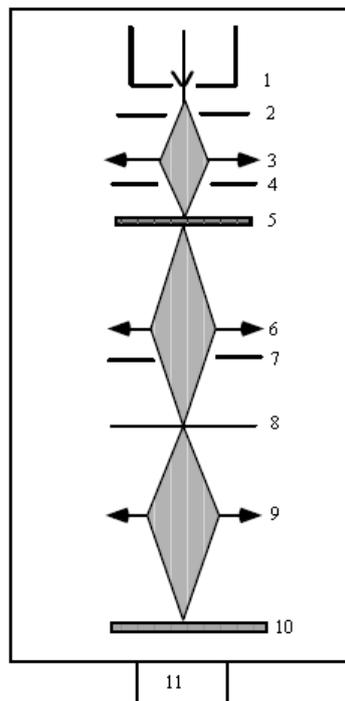


Figure III. 26 : Schéma d'un microscope électronique à transmission.

1 : Canon à électrons. 2 : Anode. 3 : Système de condensateurs. 4 : Diaphragme condenseur. 5 : Objet mince. 6 : Objectif. 7 : Diaphragme objectif. 8 : Plan image de l'objectif. 9 : Lentilles de projection. 10 : Ecran fluorescent d'observation. 11 : Pompe à vide.

Un Microscope Electronique à Transmission Philips CM20 (200kv) couplé à un spectromètre EDX est utilisé pour effectuer l'analyse. Dans notre cas, selon (Eq.III. 34) et (Eq.III. 36), la résolution est d'environ 3 Å :

E(KeV)	$\lambda(\text{Å})$	$\alpha(\text{rad})$	d(Å)
200	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	3,05

De plus, une spectroscopie X à dispersion d'énergie est couplée avec le MET pour identifier des éléments chimiques du produit (voir **Figure III. 27**). La résolution en énergie des rayons X est d'environ deux ordres de grandeur plus faibles que dans le cas d'énergie des électrons. Il n'est donc pas possible d'étudier les effets des liaisons atomiques et la technique EDX s'est limitée seulement à la détermination de la composition chimique élémentaire. L'intérêt de cette technique est sa simplicité d'utilisation, une bonne efficacité du comptage et une analyse simultanée de toutes les raies du spectre.

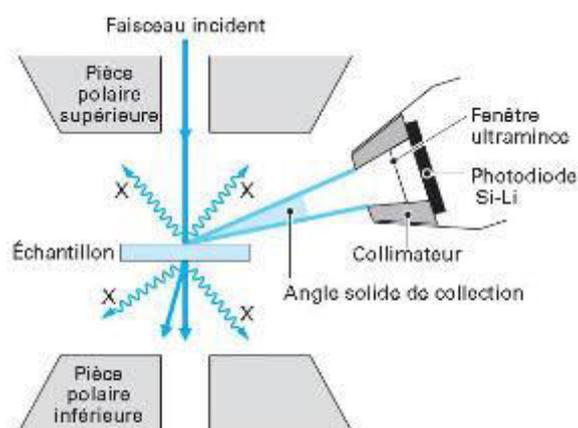


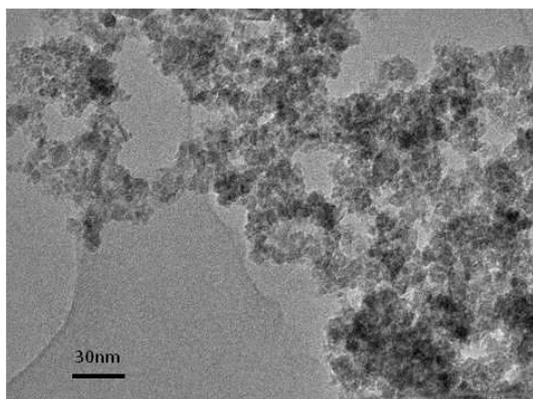
Figure III. 27 : Emplacement du détecteur de rayons X près des pièces polaires de la lentille objectif

Pour l'analyse quantitative du produit obtenu, le facteur de Cliff-Lorimer K_{ij} est utilisé :

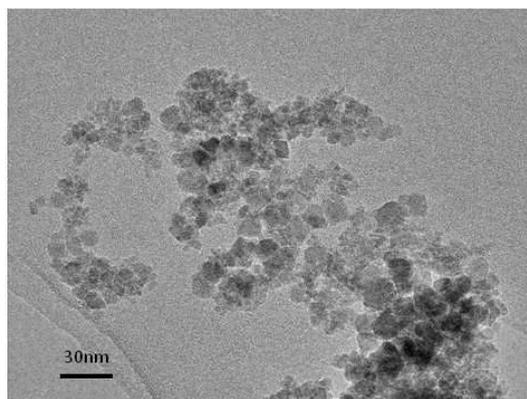
$$\frac{C_i}{C_j} = K_{ij} \frac{I_i}{I_j} \quad (\text{Eq.III. 37})$$

Où $K_{ij} = \frac{K_i}{K_j}$ et $\sum C_i \cdot C_i = 1$ où C_j sont les pourcentages des compositions i et j du produit.

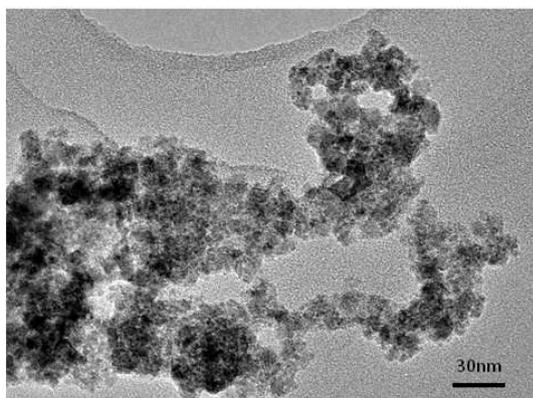
Après séchage par lyophilisation, les particules obtenues pour différents débits d'alimentation sont observées au MET. Dans la **Figure III. 28**, les images MET des particules obtenues avec le mélangeur rapide T112 sont présentées. Dans tous les cas, une taille moyenne des particules d'environ 6 nm est observée, qui confirme aussi les résultats de l'adsorption-désorption d'azote. Les particules obtenues sont quasi-monodispersées, même si dans tous les cas on peut observer la présence de quelques gros cristaux.



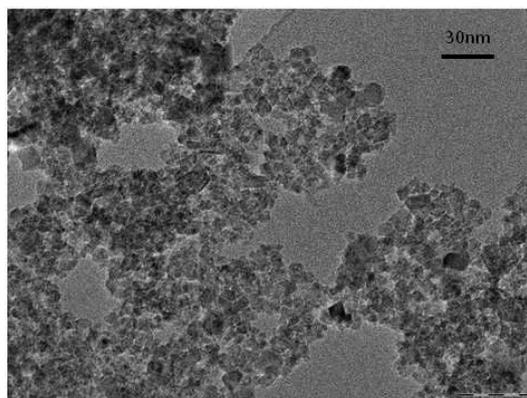
T112_250ml/min



T112_500ml/min



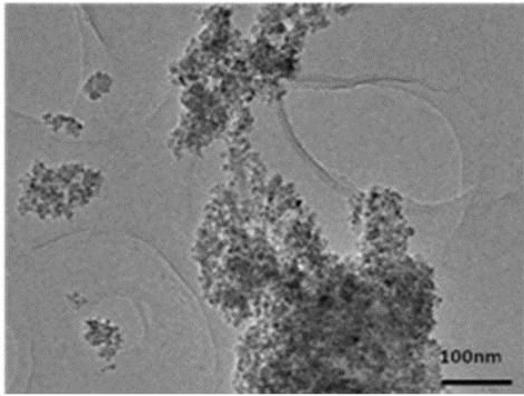
T112_750ml/min



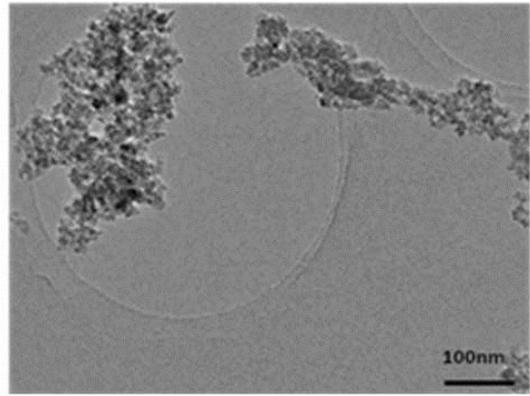
T112_1000ml/min

Figure III. 28 : Photographies MET des échantillons de T112 pour différents débits d'alimentation

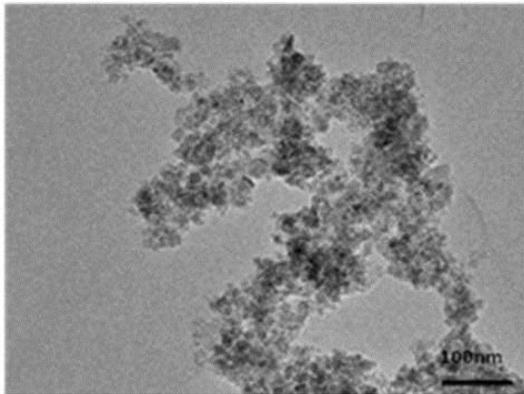
Les particules obtenues avec le mélangeur rapide HR112 pour différents débits d'alimentation sont observées au MET. Les images MET sont présentées dans la **Figure III. 29**. Les tailles des particules observées dans les quatre cas sont environ 5 nm qui confirment les résultats de l'adsorption-désorption d'azote. Par rapport aux images de T112, les particules obtenues par HR112 sont plus monodispersées, il y a beaucoup moins de gros cristaux observés dans les images. Cela peut être expliqué par le fait que dans le cas du mélangeur en configuration Hatridge-Roughton, le mélange est plus intense et donne plus de petits nucléi que dans le cas du mélangeur en T.



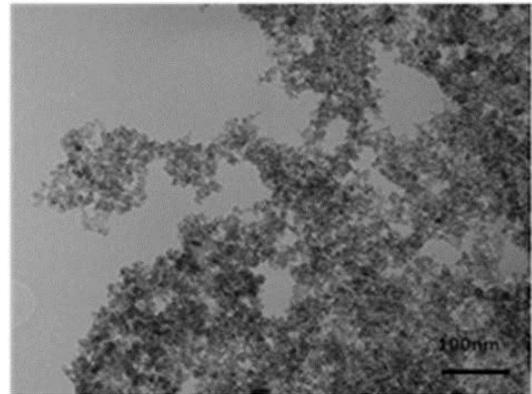
HR112_250ml/min



HR112_500ml/min

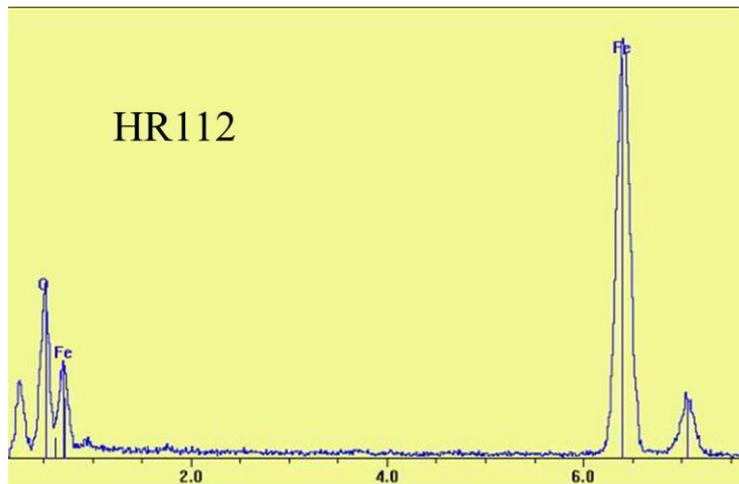


HR112_750ml/min



HR112_1000ml/min

Figure III. 29 : Photographies MET des échantillons de HR112 pour différents débits d'alimentation



Element	Line	keV	CL Ratio	Wt%	At%	At Prop
O	KA1	0.523	2.3200	27.22	56.62	2.0
Fe	KA1	6.403	1.4600	72.78	43.38	1.5
Total			0.0000	100.00	100.00	3.5

Figure III. 30 : Spectre d'EDX et composition d'un échantillon obtenu par HR112

Une analyse de spectroscopie X à dispersion d'énergie est effectuée pour un échantillon de HR112 avec un débit d'alimentation de 1L/min. La **Figure III. 30** représente le spectre d'EDX et les résultats de composition obtenue. Dans la figure, on voit très bien un pic de Fe^{3+} à droite, un pic de Fe^{2+} et un pic d'oxygène à gauche. Selon les résultats de pourcentage en masse, on peut facilement calculer le ratio molaire Fe/O qui est égal à 0,76. Cette valeur est très proche de ratio théorique de la magnétite qui est de 0,75.

3.3.6. Spectroscopie Raman

Le phénomène d'effet Raman représente une diffusion de la lumière, où l'on peut observer un changement de fréquence de la lumière diffusée par rapport à la lumière excitatrice. En effet, les atomes dans le produit obtenu sont susceptibles de vibrer (translation, rotation) à différentes fréquences et peuvent ainsi absorber de l'énergie. Ces fréquences de vibration sont définies habituellement par leurs nombres d'onde (cm^{-1}) et se situent dans le domaine de l'infrarouge (typiquement quelques centaines de cm^{-1} pour les phases solides). L'énergie du faisceau incident produit par un laser qui se situe dans le domaine du visible est sensiblement plus élevée que les énergies de vibration étudiées. Le spectromètre T6400 de Jobin Yvon [12] permet de compter le nombre de photons diffusés par effet Raman en fonction de la fréquence de vibration excitée dans les particules solides. Les spectres obtenus sont caractéristiques du matériau étudié et pour les oxydes de fer tel que Fe_3O_4 , $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [13, 14], on obtient des séries de fréquences de vibration très différentes. Ainsi, par comparaison à des spectres standards trouvés dans la littérature, il est possible d'identifier la nature de l'oxyde de fer analysé. Les fréquences de vibration possibles sont en effet très sensibles aux propriétés structurales (centre de symétrie, axe de rotation...) du matériau étudié.

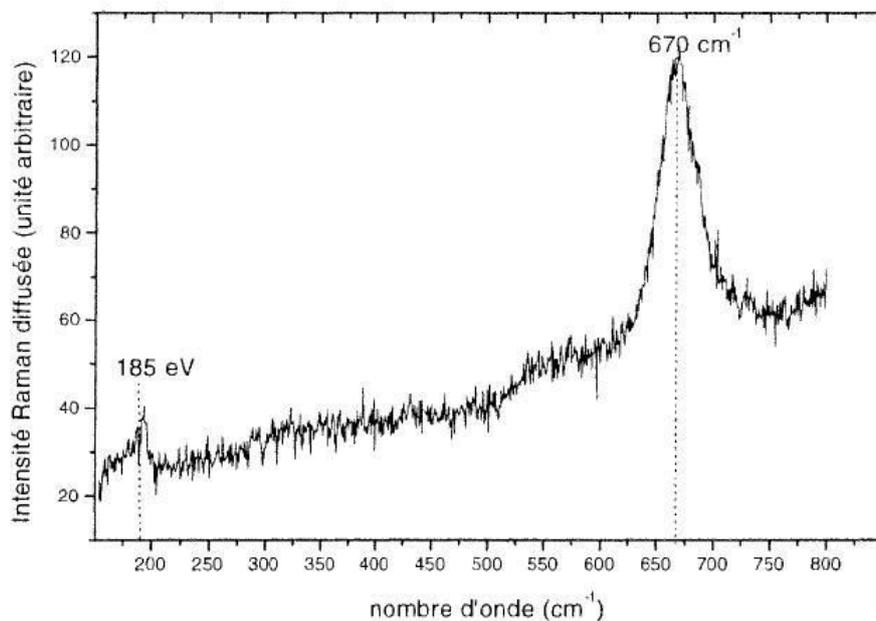


Figure III. 31 : Spectre de diffusion Raman obtenu pour Fe_3O_4

On distingue le pic principal à 670 cm^{-1} et un pic plus petit à 185 cm^{-1} . On peut éventuellement aussi observer une large bande aux environs de 560 cm^{-1} . Le pic principal à 670 cm^{-1} et la bande aux environs 560 cm^{-1} sont caractéristiques d'une phase de type magnétite Fe_3O_4 [13].

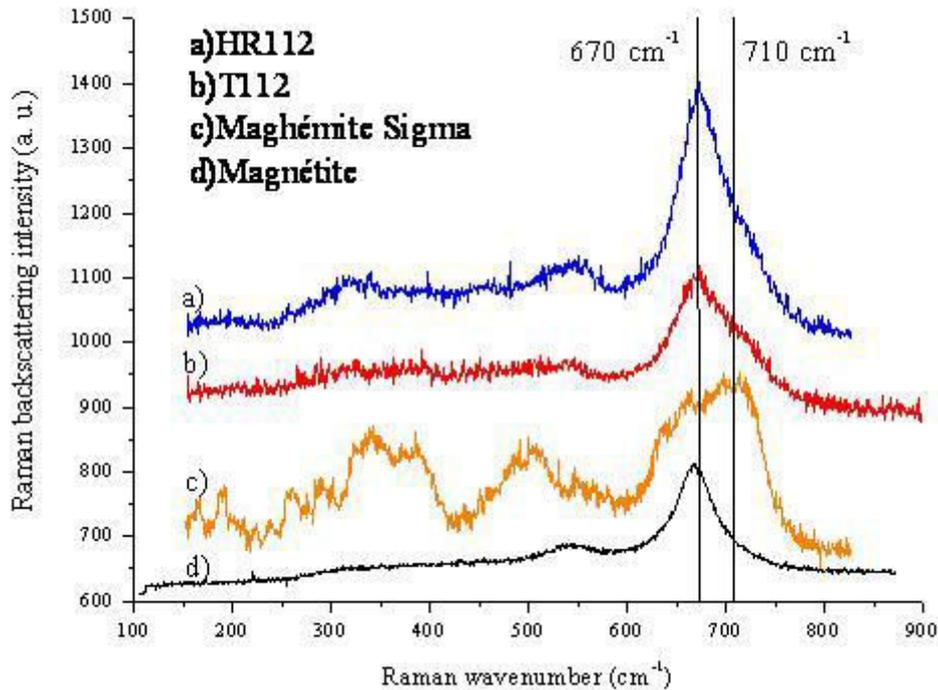


Figure III. 32 : Spectres de diffusion Raman obtenus avec différents mélangeurs

Les échantillons de HR112 et T112 avec un débit d'alimentation de 1L/min sont choisis pour effectuer une analyse de spectroscopie de diffusion Raman. Dans la **Figure III. 32**, les spectres Raman de différents échantillons sont présentés : il s'agit de particules préparées avec un mélangeur HR112 et T112 ; de particules de maghémite commerciale de Sigma-Aldrich ; et de particules de magnétite préparées au LCPME (Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement) [15]. Dans cette figure, pour les deux échantillons de HR112 et T112, le pic caractéristique de la magnétite est observé. Dans le cas de HR112, le pic est plus étroit.

3.3.7. Etude de la précipitation de nanoparticules de magnétite par différentes voies

Pour mieux comprendre l'effet de mélange dans ce procédé et le rôle du mélangeur rapide dans le procédé de précipitation, deux autres voies sont utilisées pour précipiter les nanoparticules et en vue de comparer la qualité des produits obtenus.

➤ Procédé sans mélangeur rapide

Un procédé classique (**Figure III. 33**) selon la méthode de Massart est effectué pour fabriquer les nanoparticules de magnétite sans utiliser le mélangeur rapide par une addition quasi « goutte à goutte ». La solution de réactifs est introduite directement dans la solution de NaNO_3 placée dans le

réacteur. Dans ce cas, le mélange dans le réacteur joue un rôle plus important, surtout le temps de mélange qui est l'ordre de 4s (pour une turbine Rushton : $N \cdot t_M = 36$).

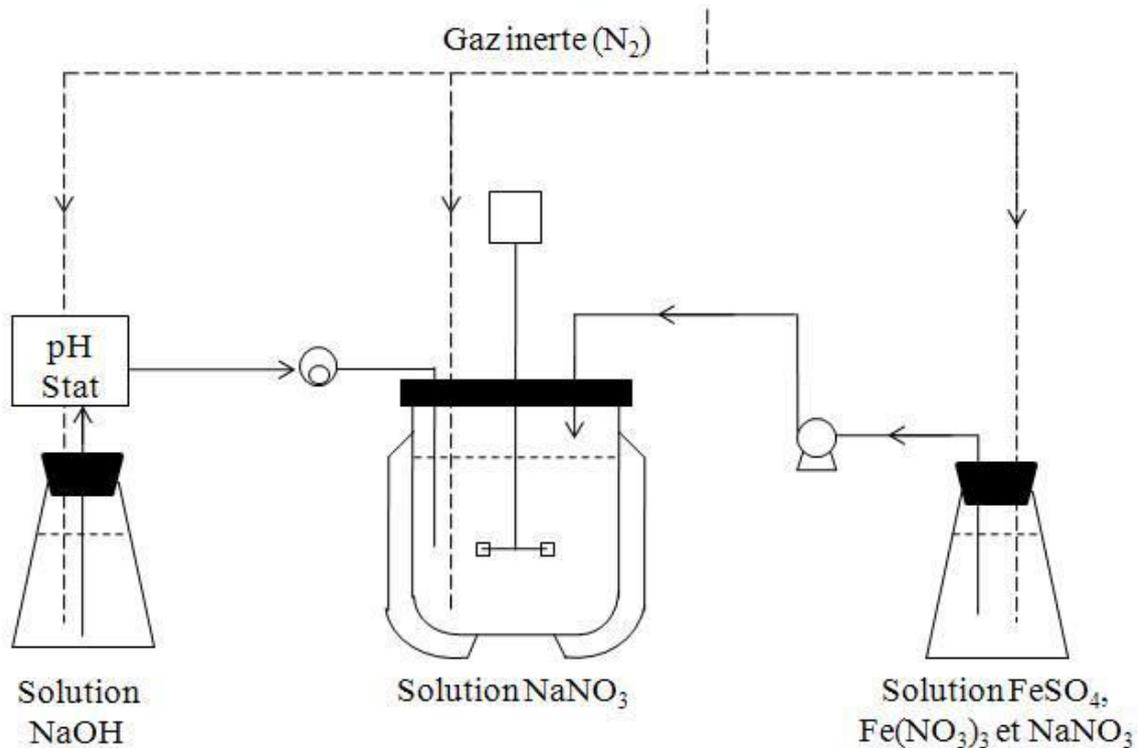


Figure III. 33 : Schéma du pilote sans mélangeur rapide

- Procédé avec une base concentrée

Un procédé sans recyclage (**Figure III. 34**) de la solution de NaNO_3 est réalisé pour vérifier l'influence du recyclage. Dans ce cas, la solution de réactifs est mélangée avec une solution concentrée de soude qui peut donner une sursaturation beaucoup plus élevée que dans le cas avec un recyclage de la solution de NaNO_3 . Mais l'effet du micromélange joue aussi un rôle plus important que dans le cas du recyclage qui va influencer la taille moyenne des particules et la distribution de taille de particules. De plus, cela peut conduire à produire une phase non recherchée.

Dans cette configuration, 200mL de la solution de FeSO_4 (1M), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (2M) et NaNO_3 (0,5M) et 200mL d'une solution de NaOH concentrée (environ 8M, préparée avec une solution de NaNO_3 (0,5M)) sont introduites dans le mélangeur, puis le réacteur dans lequel il y a 2L de la solution de NaNO_3 .

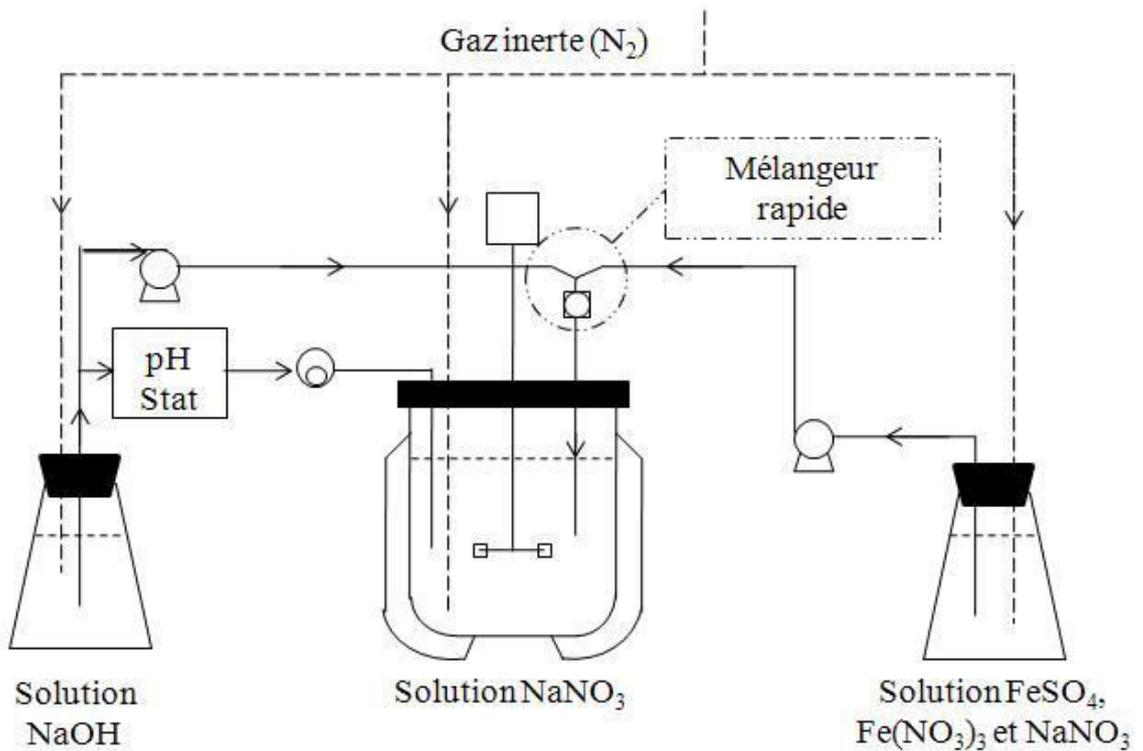


Figure III. 34 : Schéma du pilote en utilisant une base concentrée

La Figure III. 35 représente les distributions de taille d'agglomérats obtenues par différents mélangeurs rapides avec recyclage, ainsi que les produits obtenus par le procédé sans mélangeur rapide et par le procédé avec une base concentrée sans recyclage. On peut facilement observer que la distribution obtenue avec HR112 est la plus étroite, et que la distribution obtenue sans mélangeur rapide est la plus large.

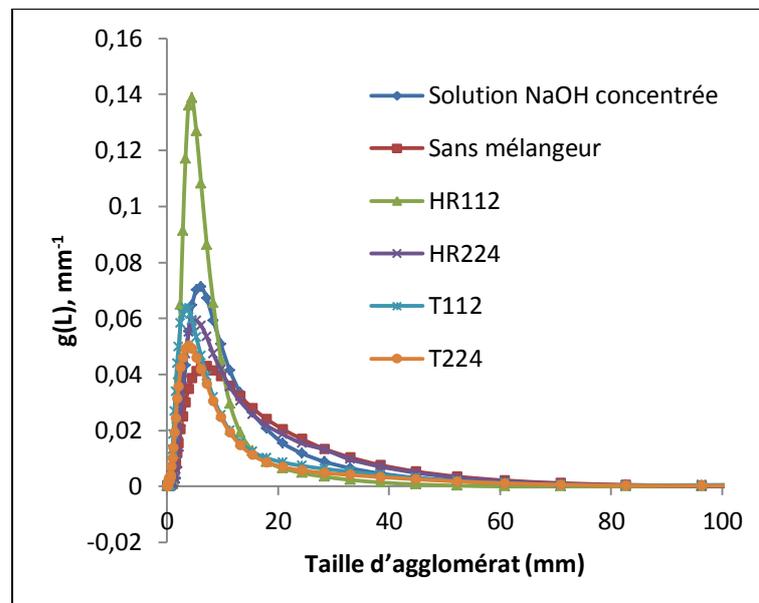


Figure III. 35 : Distributions de taille d'agglomérats selon différents procédés

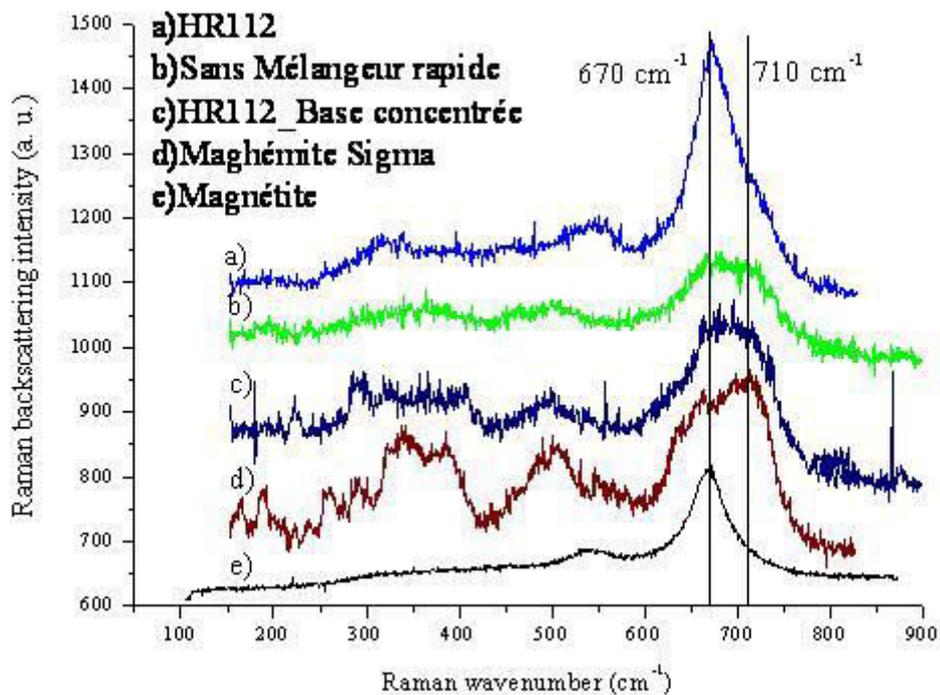


Figure III. 36 : Spectres de diffusion Raman obtenus pour différents procédés

Des échantillons de poudre obtenue par différents procédés sont aussi analysés par spectroscopie RAMAN. La **Figure III. 36** permet de comparer les spectres obtenus avec celui de l'expérience HR112 avec recyclage. On peut aisément observer que seule l'expérience réalisée avec un mélangeur rapide et un recyclage permet d'obtenir des nanoparticules de magnétite de grande pureté. Par contre, de la maghémite en quantité non négligeable est obtenue sans recyclage et/ou sans mélangeur rapide.

3.4. Résumé du chapitre III

Dans ce chapitre, différents paramètres et modes opératoires sont utilisés pour déterminer leur influence sur la qualité des nanoparticules de magnétite précipitée (la morphologie des particules, la taille moyenne des particules élémentaires et des agglomérats, la distribution de taille de particules et d'agglomérats, les phases présentes). L'utilisation des mélangeurs rapides est un point fondamental dans les procédés de précipitation de nanoparticules de magnétite en réacteur standard de 2,5L à fort débit (par rapport aux expériences effectuées dans la littérature [16-18]). Cette configuration permet de produire des nanoparticules de magnétite de qualité contrôlée en grande quantité. Par contre, toutes les autres configurations à cette échelle ont donné de la magnétite non pure, mélangée avec de la maghémite ou de l'hématite.

Références bibliographiques

1. Zarembo V.I., K.V.G., Puchkov L.V., Slobodov A.A., *Solubility of magnetite in hot nuclear power station water under reducing conditions*. Atomic Energy, 1988. **64**(3): p. 283-286.
2. Bromley, L.A., *Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions*. AIChE Journal, 1973. **19**(2): p. 313-320.
3. Massart, R., Cabuil, V., *Synthèse en milieu alcalin de magnétite colloïdale: contrôle du rendement et de la taille des particules*. Vol. 84. 1987, Les Ulis, FRANCE: EDP Sciences.
4. Bertrand-Andrieu Murielle, P.B., Edouard Plasari. *Methods for the characterization and comparison of mixing efficiency of different confined opposing jets mixing devices*. in *12th European Conference on Mixing*. 2006. Bologna, Italy.
5. Plasari Edouard, G.P.H., Villiermaux J., *Influence of Process Parameters on the Precipitation of Organic Nanoparticles by Drowning-Out*. Chemical Engineering Research and Design, 1997. **75**(2): p. 237-244.
6. Tomi D. T., B.D.F., *Behaviour of aggregates in stirred vessels -I. Theoretical considerations on the effects of agitation*. Trans Inst Chem Eng, 1978. **56**(1): p. 1-8.
7. Brunauer Stephen, E.P.H., Teller Edward, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
8. Barrett Elliott P., J.L.G., Halenda Paul P., *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*. Journal of the American Chemical Society, 1951. **73**(1): p. 373-380.
9. Mandelbrot, B.B., *The Fractal Geometry of Nature*. 1982: W. H. Freeman.
10. JCPDS-ICDD, *International Tables for Diffraction Data, Powder Diffraction File*.
11. Cornell, R.M. and U. Schwertmann, eds. *The Iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses*. 2003, Weinheim: Wiley-VCH.
12. Damnas, J.F., *Mémoire de D.E.A de Physique et de Chimie de la Matière et des Matériaux*. 1997, Université de Nancy I: Nancy.
13. Townsend H. E., S.T.C., Johnson G. L., *Structure of rust on weathering steel in rural and industrial environments*. Corrosion, 1994. **50**(7): p. 546-554.
14. Thierry D., P.D., Leygraf C., Delichere D., Joiret S., Pallotta C., Goff A. Hugot-Le, *In-Situ Raman Spectroscopy Combined with X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Nuclear Microanalysis for Studies of Anodic Corrosion Film Formation on Fe-Cr Single Crystals*. Journal of The Electrochemical Society, 1988. **135**(2): p. 305-310.
15. Hanna, K., T. Kone, and C. Ruby, *Fenton-like oxidation and mineralization of phenol using synthetic Fe(II)-Fe(III) green rusts*. Environmental Science and Pollution Research. **17**(1): p. 124-134.

16. Vatta Laura L., S.R.D., Koch Klaus R., *An investigation into the potential large-scale continuous magnetite nanoparticle synthesis by high-pressure impinging stream reactors.* 2007, Amsterdam, PAYS-BAS: Elsevier. 6.
17. Gnanaprakash, G., Mahadevan, S., Jayakumar, T., Kalyanasundaram, P., Philip, John, Raj, Baldev, *Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles.* Materials Chemistry and Physics, 2007. **103**(1): p. 168-175.
18. Khalafalla, S.E., Reimers, George W., *Preparation of dilution-stable aqueous magnetic fluids.* IEEE Transactions on Magnetics, 1980. **MAG-16**(2): p. 178-183.

Chapitre IV
Synthèse de nanoparticules de magnétite avec
une base organique

Chapitre IV. Synthèse de nanoparticules de magnétite avec une base organique

Les méthodes de préparation de nanoparticules de magnétite « nues » sont nombreuses. Toutefois, certaines applications demandent une stabilité de ces nanoparticules vis-à-vis de l'agglomération, ou encore des fonctions particulières qui nécessiteront éventuellement un enrobage de celles-ci.

4.1. Introduction

Pour améliorer la stabilité des nanoparticules, elles peuvent être constituées d'un noyau central de magnétite entouré par une mince couche de polymère dont l'épaisseur n'excède pas quelques nanomètres. Mais il y a encore d'autres raisons de fabriquer des nanoparticules de cette forme cœur-couronne :

- Caractère biocompatible, biodégradable et bioéliminable : Comme nous l'avons présenté dans le chapitre II, spécialement pour des applications biologiques, il est important que les particules utilisées soient biocompatibles, biodégradables et/ou bioéliminables. En effet, il peut être nécessaire de protéger la molécule du milieu *in vivo* souvent agressif (présence d'enzymes), de réduire de potentiels effets toxiques et de contrôler la localisation et la cinétique de libération du principe actif.
- Stabilité : C'est une qualité importante que présentent les nanoparticules restant monodispersées dans une suspension sans agglomération pendant longtemps. Spécialement dans le domaine thérapeutique ou des ferro-fluides, l'agglomération est un phénomène indésirable pour l'application.
- Eviter l'érosion ou l'oxydation : L'adsorption des polymères ou tensioactifs sur la surface des nanoparticules permet d'éviter ou de réduire l'oxydation des ions par l'oxygène ou l'érosion par un acide.
- Nouvelles fonctions : L'enrobage protège non-seulement les nanoparticules contre l'agglomération ou l'oxydation, mais donne aussi de nouvelles fonctions avec les chaînes organiques, comme par exemple, des sites catalytiques [1], ou un principe actif [2].

Dans le cas présent, nous avons choisi une base organique (hydroxyde de tétraméthylammonium) en substitution de NaOH pour effectuer la synthèse en vue de greffer à la surface des particules des molécules fonctionnelles.

4.2. Préparation de nanoparticules de magnétite avec une base organique

Les nanoparticules de magnétite sont synthétisées par la méthode de Massart avec différentes solutions des sels Fe^{2+} et Fe^{3+} . $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ (hydroxyde de tétraméthylammonium) est utilisé comme agent de précipitation en substitution de NaOH et aussi comme agent stabilisateur (rôle de tensioactif).

4.2.1. Hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH)

L'hydroxyde de tétraméthylammonium (**Figure IV. 1**) est une base forte qui a pour formule moléculaire $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO}$ ($\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$) et une masse molaire de 91,15 g/mol. Dans notre cas, un pentahydrate de tétraméthylammonium ($\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 98%, 181,23 g/mol, ALFA) est utilisé.

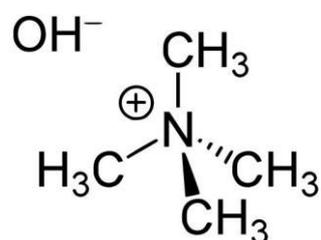


Figure IV. 1 : Structure de l'hydroxyde de tétraméthylammonium

La basicité d'ammonium quaternaires augmente avec la taille des groupements alkyl $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, connus pour leur effet donneur d'électrons, dans l'ordre suivant: $\text{NH}_4\text{OH} < \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH} < \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH} < \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{OH}$. La base NaOH est une base très forte, qui est polarisée dans la solution et donne Na^+ . Par contre, les bases organiques sont beaucoup moins polarisées. Le point zéro charge (PZC) pour la magnétite dans l'eau est compris entre pH 6,8 et pH 7,2 [3]. En milieu alcalin, la surface des particules est négative et les cations vont interagir avec cette surface. Ce phénomène peut favoriser ou non l'agrégation. Il est généralement reconnu que Na^+ peut pénétrer facilement dans la couche de solvation autour des nanoparticules. En revanche, $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ ne peut pas pénétrer facilement en raison de son encombrement stérique [4].

4.2.2. Protocoles de synthèse

La méthode de préparation est celle du Chapitre III (Méthode de Massart). Quatre types d'expériences sont réalisés dans notre travail pour comparer les influences des différentes bases ou sels utilisés.

Tout d'abord, nous avons seulement substitué la base utilisée NaOH par TMAH, tandis que les autres sels utilisés sont les mêmes que dans le Chapitre III : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeSO_4 et NaNO_3 . Pour les 3 autres types d'expériences, nous prenons des sels de chlorure de Fer pour effectuer les expériences car ce sont les sels utilisés dans la littérature pour la synthèse des nanoparticules de magnétite fonctionnalisées [5], où des nanoparticules de magnétite de 39 nm sont synthétisées avec une méthode classique de Massart en alimentation goutte-à-goutte de la solution réactive avec un débit de 0,7 mL/min. Dans notre cas, un débit d'alimentation de la solution réactive de 1L/min permet d'effectuer

tout le processus de réaction pendant dix secondes (pour 200 mL de la solution Fe^{3+} et Fe^{2+}) tandis qu'il faudrait 4,8 h dans le cas de la méthode classique. Un débit d'alimentation plus élevé ne donnerait pas seulement une production plus importante, mais aussi une sursaturation plus élevée dans la zone de précipitation qui permet de produire des particules de taille plus petite. Nous vérifions aussi le rôle des anions dans ce processus de précipitation en présence de différents agents de précipitation, organique ou inorganique. Ici, ce sont des sels de réactifs qui sont utilisés pour augmenter la force ionique dans ces 4 types d'expériences :

- 1) Sels utilisés : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeSO_4 , NaNO_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$
- 2) Sels utilisés : FeCl_3 , FeCl_2 , NaNO_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$
- 3) Sels utilisés : FeCl_3 , FeCl_2 , NaCl , NaOH
- 4) Sels utilisés : FeCl_3 , FeCl_2 , NaCl , $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$

Les expériences de type 1 et 2 peuvent être utilisées pour comparer le rôle des sels de réactifs et les expériences de type 3 et 4 peuvent être utilisées pour comparer dans le cas des sels de chlorure l'influence des différents agents de précipitation.

➤ Préparation de la solution des réactifs

Etape 1 : 0,4 mole de sel Fe^{3+} est pesé et ajouté dans 200 mL de la solution de Na^+ 0,5M pour obtenir une solution d'ion Fe^{3+} de 2M.

Etape 2 : Une fois le sel Fe^{3+} bien dissout dans la solution Na^+ , 0,2 mol de sel Fe^{2+} est ajouté dans la solution pour obtenir une solution d'ion Fe^{2+} de 1M.

Ces deux étapes sont effectuées sous la protection d'un gaz inerte (N_2) pour éviter l'oxydation des ions Fe^{2+} .



Figure IV. 2 : Le processus de préparation de la solution des réactifs (photo à gauche : Solution après ajout du sel Fe^{3+} ; photo à droite : Solution après ajout du sel Fe^{2+})

La **Figure IV. 3** présente les 4 types d'expériences effectuées :

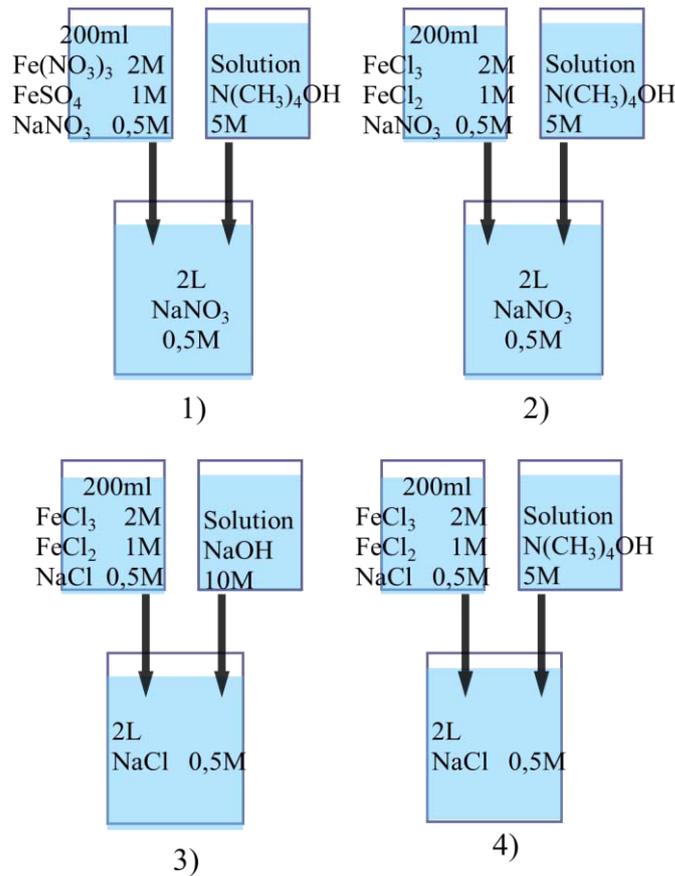


Figure IV. 3 : Schéma du protocole de précipitation avec différentes bases et sels

Tableau IV. 1 Les réactifs utilisés

Réactifs	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (>98%)	Fisher Scientific	404
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (>98%)	Fisher Scientific	278,02
FeCl_3 (>99,99%)	Sigma-Aldrich	162,21
FeCl_2 (>99,99%)	Sigma-Aldrich	126,75
$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	ALFA	181,23
NaOH (>99%)	RDTH	40
NaCl (>99,5)	Sigma-Aldrich	58,44
NaNO_3 (>99%)	O-BASF	84,99

127,49 grammes de NaNO_3 (ou 87,66 grammes de NaCl) sont pesés et dissout dans 3 litres d'eau déminéralisée pour préparer une solution de NaNO_3 (ou NaCl) à 0,5 mol/L (M). Ensuite 200 mL de cette solution est prélevée dans laquelle on ajoute 55,60 grammes de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ou 25,35 grammes de FeCl_2) et 161,60 grammes de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ou 64,88 grammes de FeCl_3) pour préparer 200mL de solution des réactifs de Fe^{3+} et Fe^{2+} , avec le ratio molaire $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ égal à 2 ($[\text{Fe}^{3+}] = 2 \text{ mol/L}$,

$[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mol/L}$). 400 grammes de NaOH sont ajoutés dans 1L d'eau déminéralisée pour préparer la solution de NaOH à 10 mol/L (ou 217.48 grammes de $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sont ajoutés dans 240mL d'eau déminéralisée pour préparer la solution de $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ à 5 mol/L).

Le protocole de réaction est le même que celui utilisé dans le Chapitre III : la magnétite est préparée par co-précipitation d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en solution aqueuse à 25°C. Un volume de 200 mL de solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (ou FeCl_3) (2M), FeSO_4 (ou FeCl_2) (1M) et NaNO_3 (ou NaCl) (0,5M) est mélangé avec 2L d'une autre solution de NaNO_3 (ou NaCl) (0,5M) à l'aide du mélangeur rapide HR112. Le tout est introduit dans un réacteur de 2,5L sous agitation avec un débit d'alimentation de 1L/min. La vitesse d'agitation est fixée à 500 min^{-1} . Le pH du milieu est maintenu constant par un ajout de la solution NaOH (ou $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$) piloté par un système de régulation de pH (pH-Stat, $\Delta\text{pH}\sim 0,1$). Toutes ces opérations sont réalisées en présence d'un gaz inerte (N_2) pendant toute la manipulation.

4.3. Caractérisation des particules

4.3.1. Spectroscopie Infra Rouge

La Figure IV. 4 montre les spectres Infra Rouge obtenus pour les expériences 1) et 2). Le pic à 575 cm^{-1} de l'expérience 1) montre bien une composition forte de magnétite et un épaulement faible vers 625 cm^{-1} qui correspond à un faible défaut de maghémite (peut être une couche mince de maghémite sur un cœur de magnétite). Par contre, dans le cas de l'expérience 2), un faible épaulement à 575 cm^{-1} et des épaulements relativement forts à 625 et 725 cm^{-1} montrent une composition forte de maghémite avec une faible teneur en magnétite.

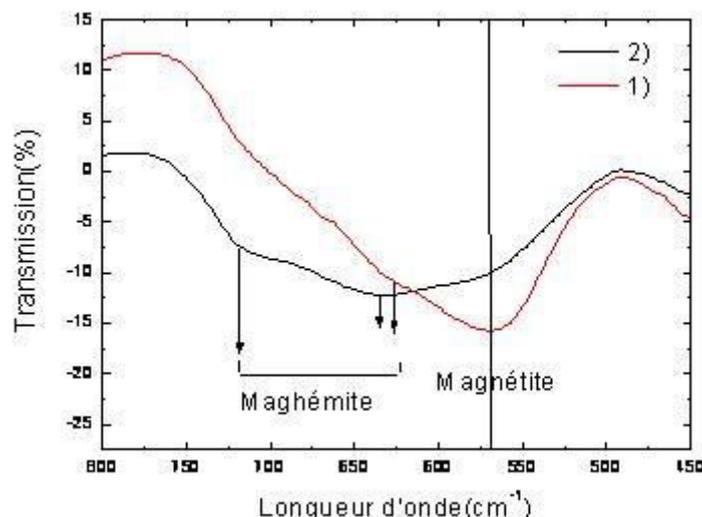


Figure IV. 4 : Spectres Infra Rouge des expériences 1) et 2)

Avant de tirer des conclusions, nous allons vérifier si le sel utilisé pour viser la force ionique recherchée joue un rôle sur la qualité du précipité ou non. C'est l'objectif des expériences 3) et 4),

pour lesquelles le spectre Infra Rouge des précipités est présenté sur le **Figure IV. 5**, en comparaison avec celui de l'expérience 1).

La **Figure IV. 5** représente les deux courbes obtenues pour les expériences 1), 3) et 4). Les trois courbes ont une apparence similaire qui montre des pics forts asymétriques à 575 cm^{-1} et des épaulements relativement faibles à 625 et 725 cm^{-1} . Dans le cas de l'expérience 1), les épaulements à 625 et 725 cm^{-1} sont moins importants que dans les deux autres cas. En sachant que dans l'expérience 3), la base NaOH est utilisée comme agent de précipitation, des particules de magnétite avec une couche mince de maghémite sont obtenues dans les trois cas. On peut dire qu'avec la base organique TMAH, on peut fabriquer des nanoparticules de magnétite en utilisant le mélangeur rapide HR112 et en travaillant avec un débit d'alimentation beaucoup plus élevé que dans la méthode classique (1L/min par rapport à 0,7 mL/min).

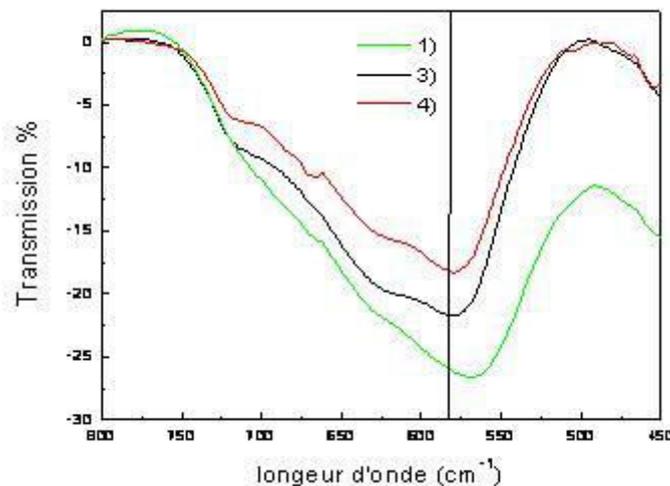


Figure IV. 5 : Spectre Infra Rouge des expériences 1), 3) et 4)

4.3.2. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La technique MET est utilisée pour caractériser la forme, la taille des particules ou l'homogénéité des poudres de nanoparticules obtenues. Par rapport à la technique MEB, le MET est souvent utilisé pour déterminer les particules avec une très petite taille, il donne une image en 2 dimensions.



Figure IV. 6 : Appareil de MET JEOL 2100F

Les poudres de nanoparticules séchées par lyophilisation sont analysées par microscopie électronique à transmission avec une résolution de 0,2 nm (JEOL 2100F, Topcon 002B, **Figure IV. 6**) à l'IPCMS (Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg).

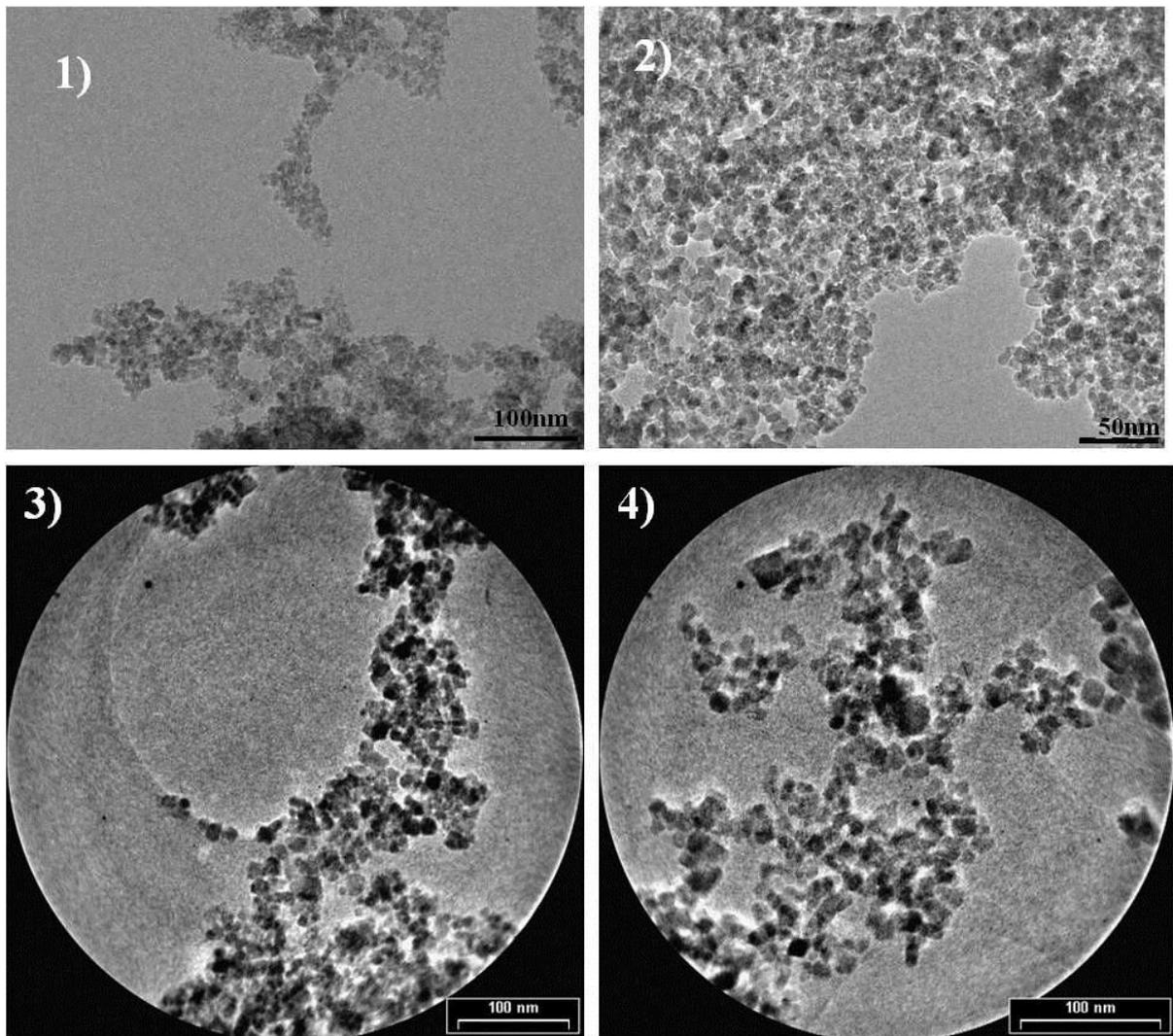


Figure IV. 7 : Photographies MET des échantillons des expériences 1), 2), 3) et 4)

La **Figure IV. 7** et la **Figure IV. 8** montrent les images de MET des particules obtenues à partir des expériences 1), 2), 3) et 4). Pour les expériences 1) et 3), les particules obtenues sont homogènes, tandis que dans les cas des expériences 2) et 4), il existe beaucoup de grosses particules. A partir d'un comptage d'environ 100 particules, la taille observée dans l'expérience 1) varie entre 7,5 et 8,5 nm ; dans le cas de l'expérience 2), la taille des particules varie de 6 à 10 nm ; la taille varie entre 7 et 9,5 nm dans l'expérience 3) ; dans le cas de l'expérience 4), la taille des particules est plus importante que dans les trois autres cas, entre 10 et 15 nm. Dans les cas 1), 3) et 4) où les particules sont plus homogènes, il existe une espèce d'anions majoritaire dans la solution, soit NO_3^- , soit Cl^- (la concentration de cet anion dans la solution est au moins 10 fois plus haute que celle des autres ions). Par contre dans le cas 2), la somme d'ions NO_3^- ou Cl^- dans la solution est comparable. Le grossissement des particules dans le cas 4) peut être dû à l'effet combiné des anions et de la base organique TMAH.

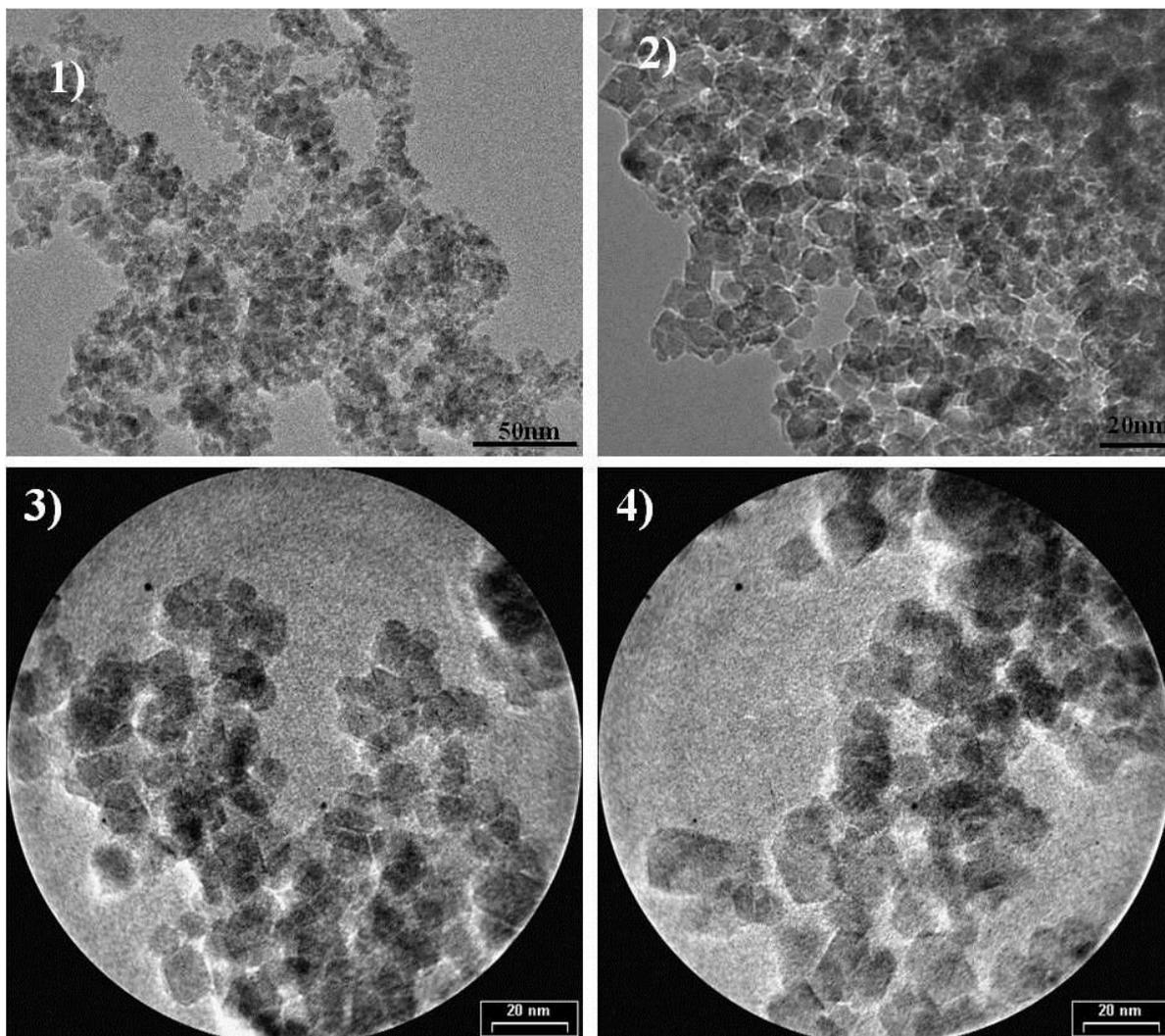


Figure IV. 8 : Photographies MET des échantillons des expériences 1), 2), 3) et 4)

Dans la **Figure IV. 8**, la morphologie des particules obtenues avec différentes conditions opératoires est observée. Dans les quatre cas, une forme cubique des cristaux est observée, qui correspond à la morphologie cubique des cristaux de magnétite et de maghémite (identique).

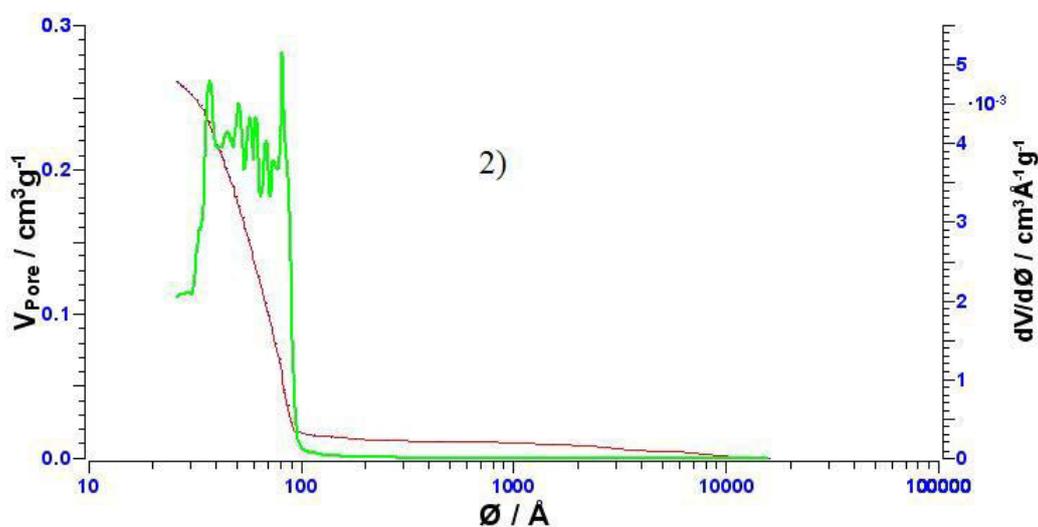
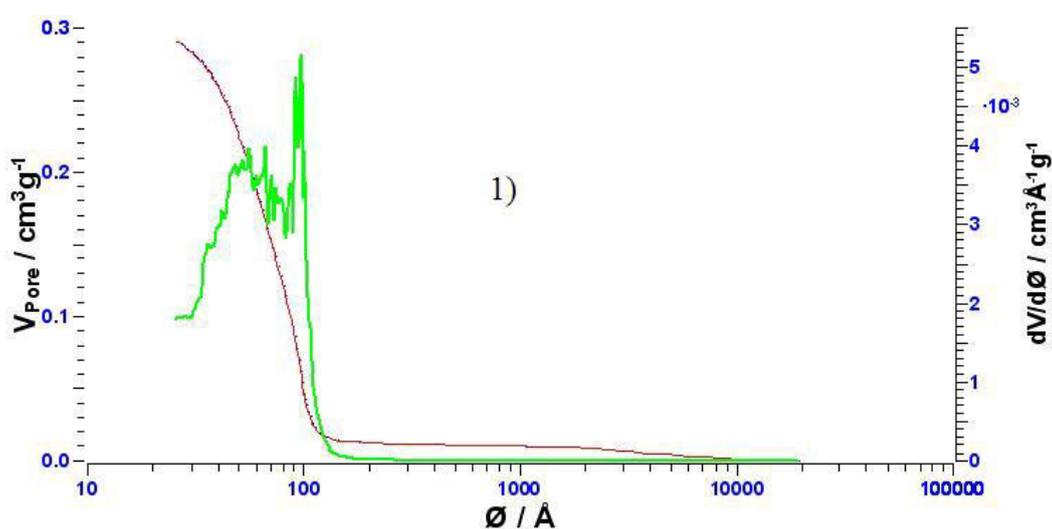
4.3.3. Analyse BET

Les nanoparticules obtenues sont lavées 3 fois avec de l'eau déminéralisée et séchées. Les mesures de la surface spécifique et du volume poreux sont effectuées à l'aide de l'analyse BET par un appareil Sorptomatic 1990. Le **Tableau IV. 2** montre les grandeurs caractéristiques mesurées et calculées des particules élémentaires et des agglomérats de magnétite. Avec le calcul de la taille moyenne des particules à partir de la surface spécifique obtenue par l'analyse BET et le niveau fractal moyen calculé à partir du volume poreux des particules, nous avons obtenu le **Tableau IV. 2**. La taille moyenne obtenue par la méthode BET est une taille moyenne $L_{3,2}$, qui indique le rapport du volume des particules sur la surface des particules. Dans les cas 1), 2) et 3), les tailles calculées sont similaires, tandis que dans le cas 4), la taille calculée est apparemment plus grande que dans les trois autres cas. Toutefois, au niveau de l'agglomération, dans tous les quatre cas, nous avons obtenu quasiment un

même niveau fractal moyen égal à 2. Ainsi, dans les cas 1), 2) et 3), le mécanisme d'agglomération est plus intense que dans le cas 4), car avec une taille moyenne des nanoparticules plus grande, il faudra une structure moins compacte pour obtenir un volume poreux plus grand.

Tableau IV. 2 Les grandeurs caractéristiques mesurées et calculées des particules élémentaires et des agglomérats de magnétite.

	Surface Spécifique (m ² /g)	Diamètre moyen des pores (nm)	Taille moyenne des nanoparticules (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)	porosité (-)	Niveau fractal moyen
1)	184	7	6,3	0,29	0,60	2,1
2)	190	5	6,1	0,26	0,57	1,9
3)	188	6	6,1	0,25	0,56	1,8
4)	111	11	10,5	0,29	0,60	2,1



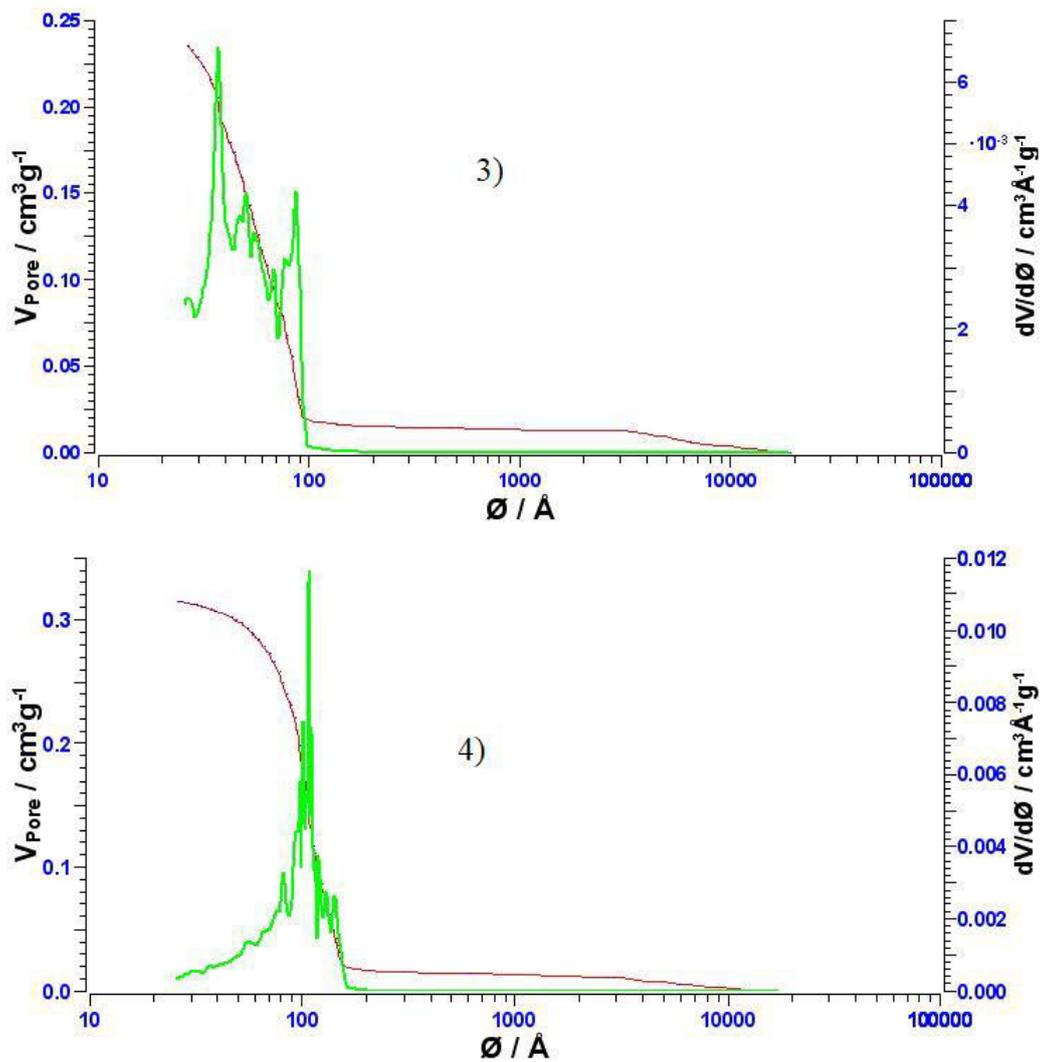


Figure IV. 9 : Les distributions de pores BJH obtenues dans les cas 1), 2), 3) et 4).

La Figure IV. 9 montre très bien les distributions de pores obtenues pour les quatre expériences. Dans les cas 1), 2) et 3), il existe des micropores et mésopores ayant une taille entre 3 et 10 nm, tandis que dans le cas 4), il apparaît clairement des mésopores entre 10 et 20 nm, et très peu de micropores. On vérifiée que dans le cas 4), avec une taille moyenne des nanoparticules plus grande, moins de micropores sont formées par rapport aux trois autres cas.

4.4. Traitement hydrothermal

Les particules obtenues par les voies de synthèse décrites précédemment peuvent subir un traitement supplémentaire en milieu hydrothermal, de manière à modifier par exemple la taille, la morphologie et la structure cristalline des particules. La synthèse hydrothermale met en jeu différents mécanismes :

- Un phénomène de dissolution-cristallisation qui assure le transport de matière via la solution : C'est le cas du mûrissement d'Ostwald qui entraîne une croissance secondaire des particules. Dans le cas où le précipité initial n'est pas la phase thermodynamiquement stable, un nouveau régime de nucléation (le plus souvent hétérogène) et de croissance se met en place et conduit à une nouvelle phase.

- Un réarrangement à l'état solide qui entraîne la réorganisation locale de la structure initiale, par exemple, comme la cristallisation d'une phase amorphe ou la déshydratation d'un hydroxyde.
- Une agrégation de particules primaires qui peut contribuer à abaisser l'énergie interfaciale et à accroître fortement la taille des particules finales. Ce dernier mécanisme est actuellement l'objet d'une controverse pour savoir s'il permet d'obtenir une dispersion monodisperse de particules. Ce problème est d'autant plus intéressant que l'agrégation peut être parfois ordonnée et conduire à la formation de monocristaux par élimination des joints de grains (liaison chimique entre les surfaces ou recristallisation des zones de joints).

Tout le processus de traitement hydrothermal doit être réalisé sous atmosphère inerte à cause du risque de formation de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou de la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) par oxydation du Fe^{2+} . Dans notre cas, ce processus est effectué à 250°C pendant 24 heures selon un travail précédent [5].

4.4.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X permet de déterminer la maille et la taille des cristallites. Selon les résultats de DRX, on peut obtenir des informations sur la maille des cristaux qui permet de distinguer la magnétite et la maghémite qualitativement. Les paramètres de maille 0,8346 nm pour la maghémite et 0,8396 nm pour la magnétite sont publiés dans la littérature [6]. Par rapport au diffractogramme de la magnétite, il existe 2 pics supplémentaires (210) et (211) dans le cas de la maghémite.

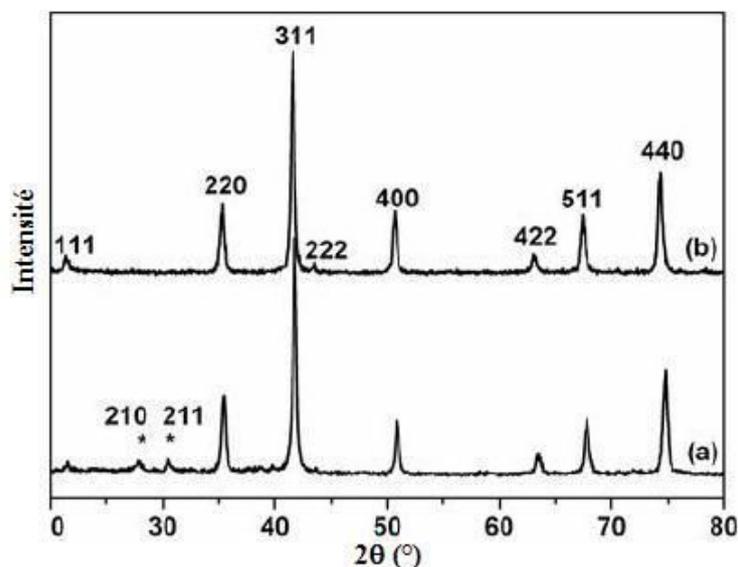


Figure IV. 10 : Références des diffractogrammes de la magnétite (b) et de la maghémite (a)

Le diagramme des rayons X est obtenu avec la radiation du Cuivre en utilisant un diffractomètre Bruker Advance D8 et un détecteur SOL'X.

Dans la Figure IV. 11, les diagrammes DRX des particules avant le traitement hydrothermal sont présentés. Les paramètres de maille ont été calculés : 0,8391 nm pour l'échantillon 3) et 0,8383 nm pour l'échantillon 4). Ces paramètres de maille sont proches de celui de la magnétite (0,8396 nm) et

plus éloignés de celui de la maghémite ($a= 0,8346$ nm). Ces poudres sont de la magnétite sur-stœchiométrique en oxygène. On obtient une taille de cristallites de 10,5nm pour les deux expériences.

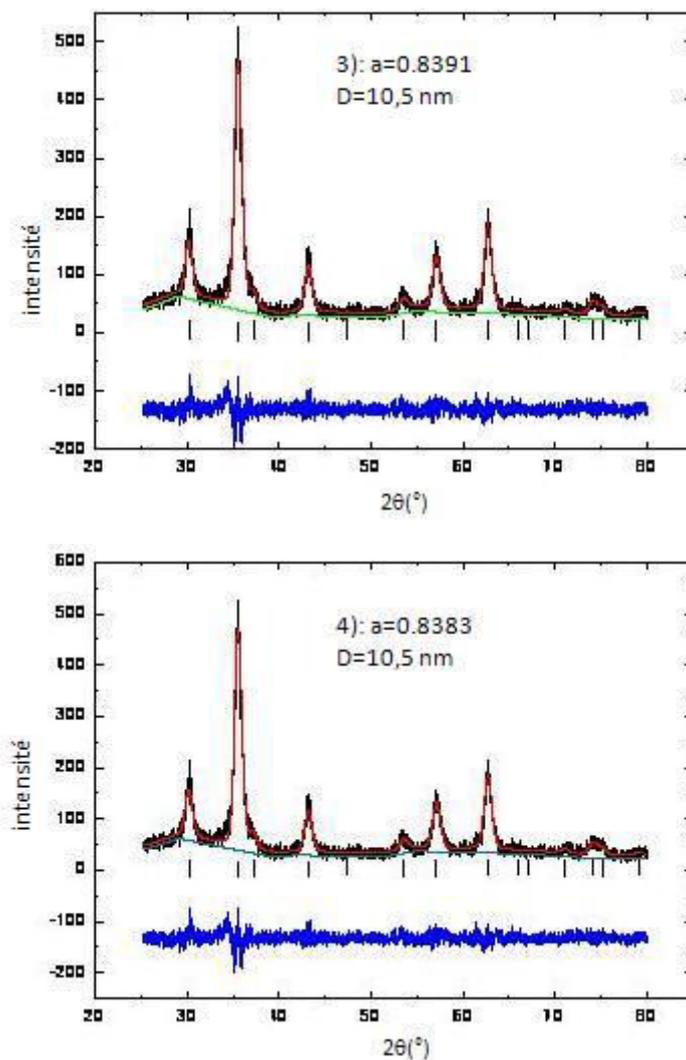


Figure IV. 11 : Diagrammes de Diffraction des Rayons X des particules obtenues pour les expériences 3) et 4) avant le traitement hydrothermal

La Figure IV. 12 représente les diagrammes DRX après le traitement hydrothermal des échantillons 3) et 4). Il apparaît de faibles pics caractéristiques de l'Hématite dans les deux cas, mais la proportion ne doit pas dépasser quelques pourcents. La taille moyenne de cristallites a augmenté pour atteindre 16 nm.

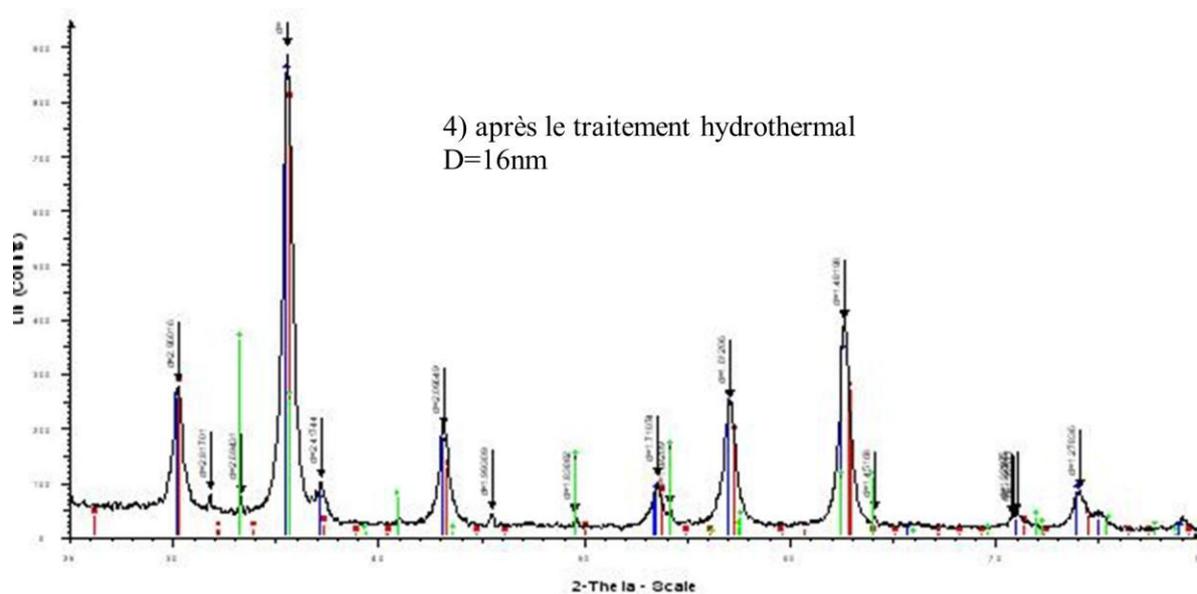
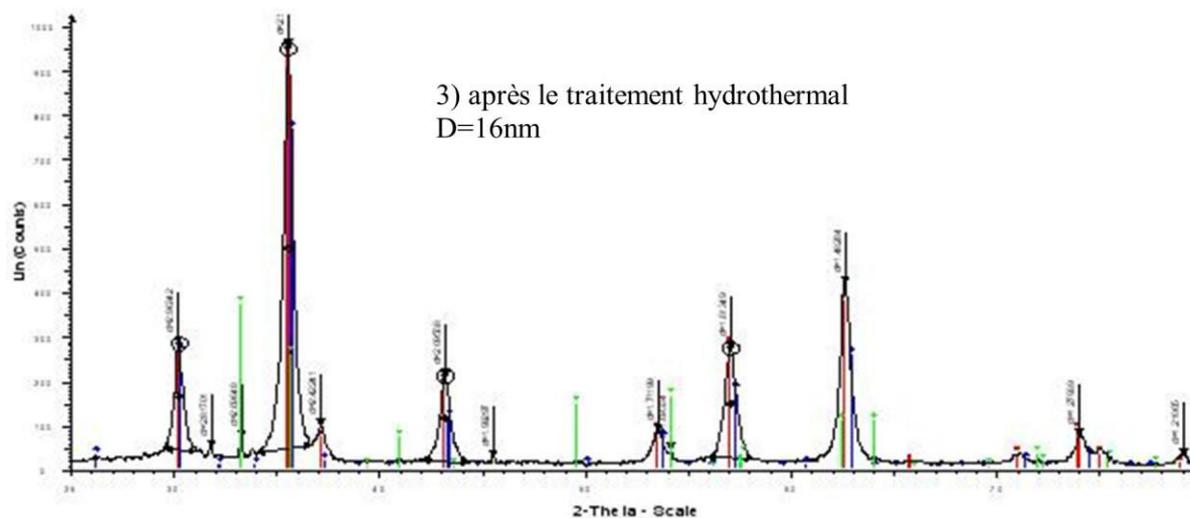


Figure IV. 12 : Diagrammes de Diffraction des Rayons X des particules obtenues pour les expériences 3) et 4) après le traitement hydrothermal

4.4.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Un microscope électronique à balayage JEOL 6700F est utilisé pour observer les échantillons des expériences 3) et 4). La Figure IV. 13 montre les images MEB des particules avant traitement hydrothermal qui sont en 3D par rapport aux images MET. Elles mettent mieux en évidence les morphologies ou topographies des agglomérats avec la profondeur et le grossissement. Dans l'image MEB de l'expérience 3), on observe des gros et petits agglomérats, la distribution de taille des agglomérats est très large. Par contre dans le cas de l'expérience 4), les agglomérats sont plus homogènes que dans l'expérience 3). Ceci peut s'expliquer par le fait que dans le cas 4), les molécules de $N(CH_3)_4OH$ adsorbées sur la surface des nanoparticules vont défavoriser l'agglomération.

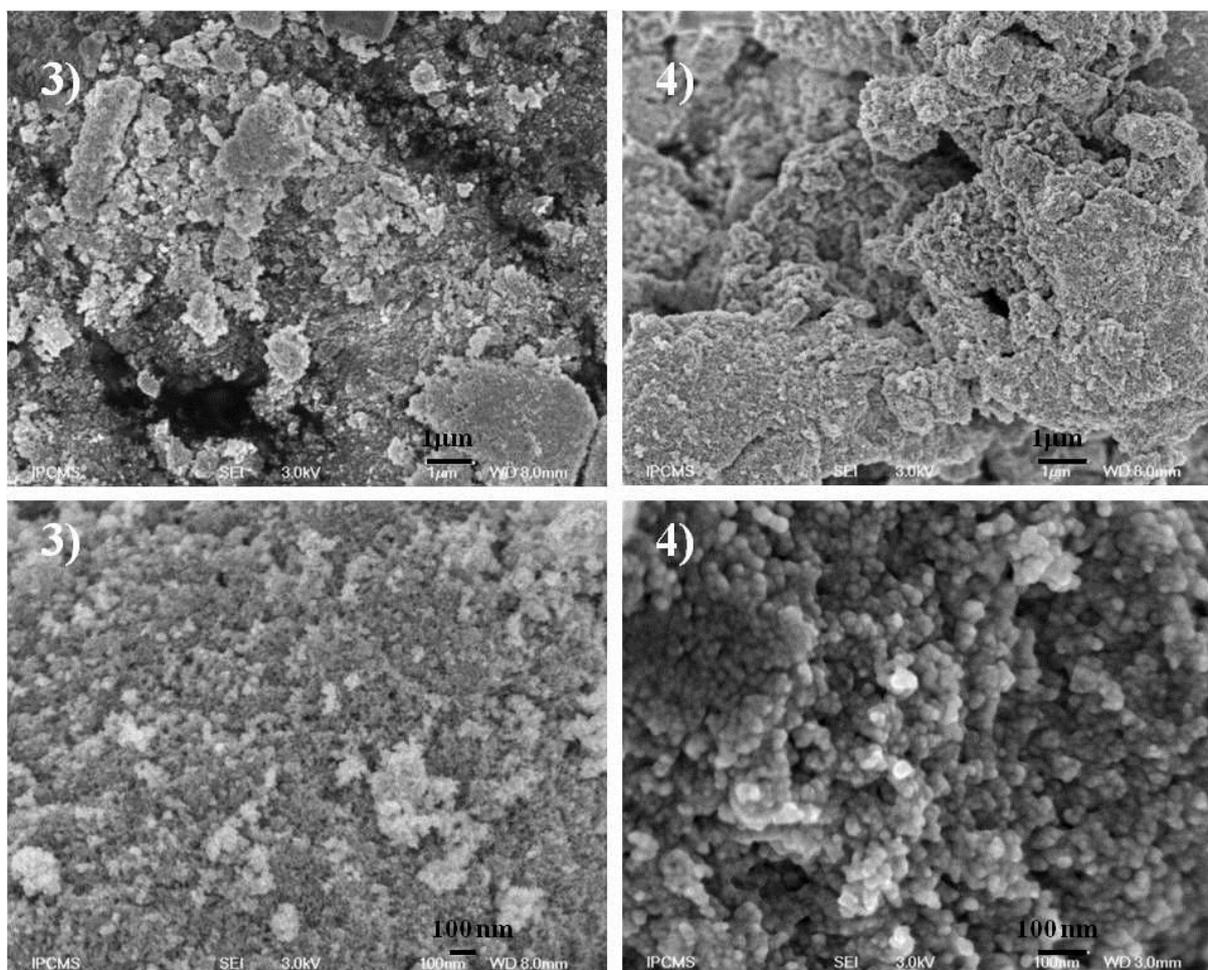


Figure IV. 13 : Photographies MEB des échantillons des expériences 3) et 4) avant le traitement hydrothermal

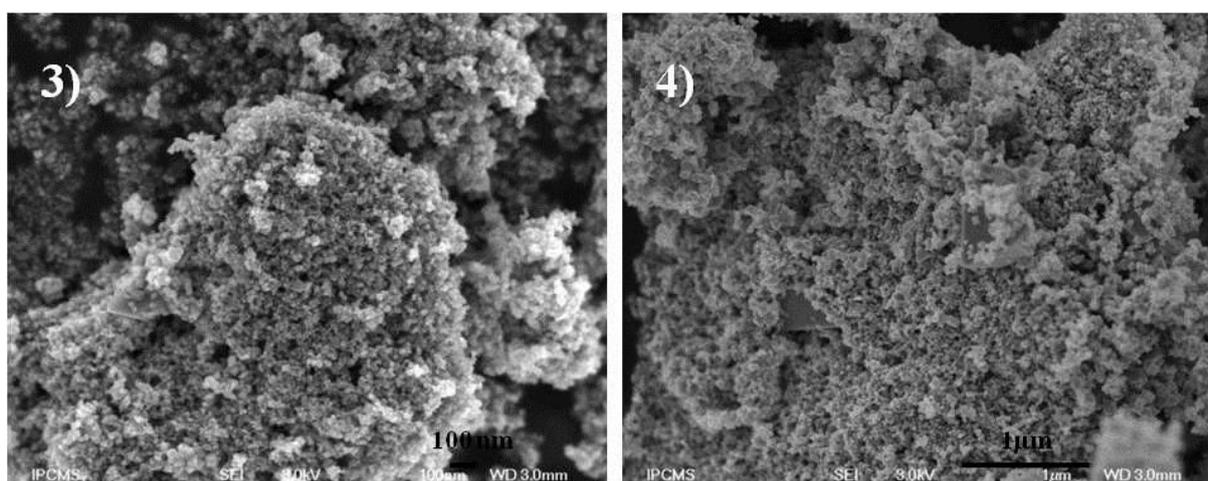


Figure IV. 14 : Photographies MEB des échantillons des expériences 3) et 4) après le traitement hydrothermal

La Figure IV. 14 présente les images MEB des échantillons 3) et 4) après le traitement hydrothermal. Les gros cristaux de forme octaédrique ou jumelée sont bien mis en évidence, ce sont des formes classiques de la magnétite. Dans le cas 4), les cristaux observés sont plus gros que dans le cas 3).

Des images MET des échantillons 3) et 4) sont aussi présentées dans la **Figure IV. 15**. Les particules obtenues ne sont pas monodisperses.

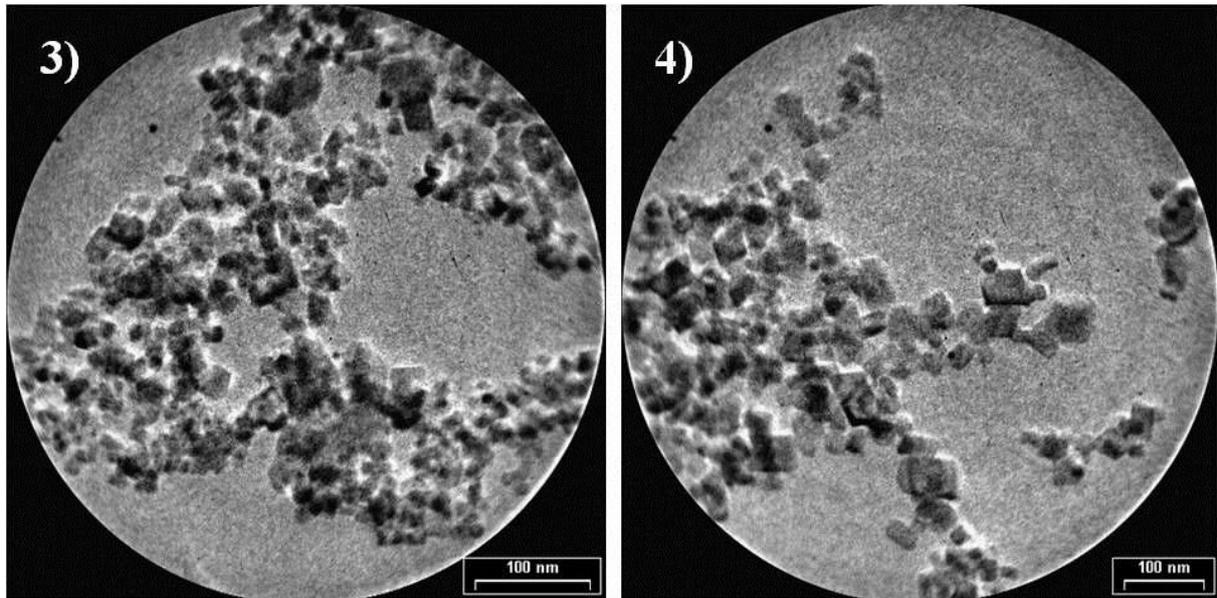


Figure IV. 15 : Photographies MET des échantillons des expériences 3) et 4) après le traitement hydrothermal

4.5. Résumé du chapitre IV

Des nanoparticules de magnétite avec une faible teneur en maghémite sont obtenues par co-précipitation en utilisant une base organique $N(CH_3)_4OH$. Les résultats obtenus montrent que l'utilisation de différents sels de réactifs va influencer la taille moyenne des nanoparticules, la taille moyenne des agglomérats et la pureté du produit. La taille moyenne des nanoparticules obtenues en utilisant une base organique est plus importante que dans le cas du Chapitre III en utilisant NaOH. La distribution de taille des agglomérats en utilisant NaOH est plus étroite que dans le cas de TMAH. En présence des anions NO_3^- et Cl^- , le précipité est un mélange de magnétite et de maghémite avec un pourcentage conséquent de maghémite. Par contre avec seulement un anion, les particules obtenues sont toujours de la magnétite de grande pureté.

Références bibliographiques

1. Dyal Ansil, L.K., Noto Mayumi, Chang Seung W., Spagnoli Chiara, Shafi Kurikka V. P. M., Ulman Abraham, Cowman Mary, Gross Richard A., *Activity of Candida rugosa Lipase Immobilized on gamma-Fe₂O₃ Magnetic Nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(7): p. 1684-1685.
2. Bergemann C., M.-S.D., Oster J., Brassard L., Lübbe A. S., *Magnetic ion-exchange nano- and microparticles for medical, biochemical and molecular biological applications*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999. **194**(1-3): p. 45-52.
3. Harris, L.A., Goff, J. D., Carmichael, A. Y., Riffle, J. S., Harburn, J. J., St. Pierre, T. G., Saunders, M., *Magnetite Nanoparticle Dispersions Stabilized with Triblock Copolymers*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(6): p. 1367-1377.
4. Vayssieres Lionel, J., J.P., *Précipitation en milieu aqueux de nanoparticules d'oxydes: modélisation de l'interface et contrôle de la croissance*. 1995, Université de Paris 06: Paris.
5. Mammeri, F., Bras, Yves Le, Daou, Toufic J., Gallani, Jean-Louis, Colis, Silviu, Pourroy, Geneviève, Donnio, Bertrand, Guillon, Daniel, Bégin-Colin, Sylvie, *Formation of Ferrimagnetic Films with Functionalized Magnetite Nanoparticles Using the Langmuir-Blodgett Technique*. The Journal of Physical Chemistry B, 2008. **113**(3): p. 734-738.
6. JCPDS-ICDD, *International Tables for Diffraction Data, Powder Diffraction File*.

Chapitre V

Application des nanoparticules de magnétite : nano-adsorption d'éléments indésirables en solution

Chapitre V. Application des nanoparticules de magnétite : nano-adsorption d'éléments indésirables en solution

Un des problèmes des eaux résiduelles est lié à leur teneur en métaux lourds, ainsi qu'en composés organiques. En raison de leur impact sur la santé et sur le milieu naturel, il s'agit d'étudier des moyens d'élimination de ces composés. L'Organisation Mondiale de la Santé a fixé des limites de concentration pour ces différentes espèces dans les eaux:

Tableau V. 1 Limites de concentration pour l'eau (OMS)

Na ⁺ (mg/L)	SO ₄ ²⁺ (mg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Pb (µg/L)	Nitrates (mg/L)	Pesticides (µg/L)	Trihalométhane (µg/L)	Fluorures (mg/L)
200	250	200	50	10	50	0,1-0,5	118,5	1,5

Dans ce travail, on s'intéressera tout particulièrement à l'adsorption d'ions Pb²⁺ sur les nanoparticules de magnétite.

5.1. Introduction

Beaucoup d'études sont réalisées afin d'étudier l'adsorption d'ions cationiques (Ag⁺, Cs⁺, Rb⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Sr²⁺, Cr³⁺, La³⁺, Ce³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Er³⁺, Yb³⁺ [1-5]) et anioniques (Chromate, Chlorure, Molybdate [6, 7]) ou molécules organiques (bis(triéthanolammonium), 1,10-decanedicarboxylate, EDTA, Styrène [8-10]) par les nanoparticules de magnétite. En effet, les nanoparticules de magnétite affichent une capacité d'adsorption intéressante, leur petite taille et grande surface spécifique, couplée à une séparation L/S à l'aide d'un champ magnétique en font un nanoadsorbant prometteur en Génie de l'Environnement.

L'élimination des métaux lourds en utilisant de la magnétite comme adsorbant a été étudiée par différents investigateurs, et cela permet de résumer tous les aspects importants. En fonction de la méthode utilisée pour faire les expériences, on vérifie qu'il existe différents paramètres à contrôler dans le procédé, qui influencent l'adsorption finale des métaux lourds sur la magnétite. Les principales propriétés à étudier sont le pH et l'effet de compétition dû à la présence des autres ions. Il faut bien sûr aussi tenir compte de la concentration initiale du métal à éliminer, ainsi que d'autres paramètres qui vont influencer l'adsorption.

➤ Le rôle du pH

Le rôle du pH dans le procédé de fixation des éléments sur la magnétite est très important, on doit donc le contrôler pour obtenir de bons résultats. Ngomsik [11] a observé que le pH est le paramètre clé dans le procédé d'adsorption parce qu'il contrôle la charge de surface des adsorbants et la nature

chimique des ions métalliques [11]. Il faut voir les équilibres qui se produisent sur la surface de la magnétite :



A chaque équilibre correspond une constante. Pour la magnétite, la valeur de pK_1 est autour de 6,2 tandis que celle de pK_2 est proche de 4,4 [12]. Si on travaille sous la valeur de pK_2 , on ne fixera aucun cation sur la surface de l'adsorbant parce que la plupart des sites sont occupés par les ions H^+ , et il y aura un effet de compétition entre ces ions et les ions Pb^{2+} . Par conséquent, il est préférable de travailler à un pH plus élevé. Il faut aussi prendre en compte le fait qu'à partir d'un certain pH l'hydroxyde de plomb ($\text{Pb}(\text{OH})_2$) commence à précipiter.

Erdemoglu et al. [13] ont étudié le comportement de la magnétite dans l'eau en fonction du pH. A bas pH, les sites sont pour une grande part occupés par des ions H^+ . A fort pH (pH=10), on a d'une part une fixation d'anions sur l'adsorbant et d'autre part une précipitation des ions OH^- fixés avec les cations du milieu pour former des hydroxydes.

Sun et al. [14] ont par ailleurs montré que la valeur du potentiel zêta est positive en milieu acide et diminue quand le pH augmente.

Sheha et Metwally [15] ont étudié l'effet du pH sur l'adsorption du césium avec des adsorbants magnétiques et il a observé que le coefficient de distribution (K_D) augmente généralement quand la valeur du pH augmente aussi. Raven et al. [16] ont utilisé l'arsenic pour leur étude et il a observé que la capacité maximale d'adsorption de la magnétite est observée à pH 9. Uheida et al. [17] ont analysé l'adsorption du cobalt sur la surface d'un adsorbant magnétique (un mélange de magnétite et maghémite). La valeur d'élimination haute est atteinte pour une valeur du pH entre 5 et 6 (ils ont fait les expériences aux valeurs de pH entre 3 et 12). Il a vérifié aussi que pour des valeurs inférieures à 4,5, le pourcentage d'élimination baisse considérablement [13]. Ye et al. [18] ont réalisé des expériences avec les ions calcium et strontium et il a déterminé que l'élimination de ces éléments est plus importante à une valeur de pH plus grande. La raison de ce comportement est que les ions H^+ concourent avec les autres ions et la quantité fixée est plus petite.

➤ Influence de la composition chimique du milieu sur la spéciation des espèces à éliminer

L'élimination du palladium, du rhodium et du platine a été étudiée en milieu chlorure en fonction du pH [19]. L'adsorption est maximale pour des valeurs de pH comprises en 2,5 et 3. On peut penser que c'est alors le complexe chloré qui se fixe. Martinez et al. [20] ont observé un comportement analogue pour l'adsorption du sélénium sur la magnétite, son taux d'élimination diminue quand le pH augmente, pour atteindre une valeur nulle pour un pH autour de 12.

Tuutijärvi et al. [21] ont étudié l'élimination de l'arsenic avec l'utilisation de maghémite comme adsorbant. Ils ont vérifié qu'il existe deux aspects qui influent dans le procédé : le point de charge zéro et la spéciation de l'arsenic. Ils ont obtenu l'élimination maximale pour un pH 3 grâce à la formation

de H_2AsO_4^- , qui s'adsorbe à la surface chargée positivement aux pH faibles. Si la valeur du pH augmente, la quantité d'arsenic fixée sur la surface diminue parce que la charge devient négative et un effet électrostatique apparaît. On peut voir que l'adsorption de métaux dépend de la charge de surface des adsorbants et donc de leur spéciation en fonction de la nature du milieu.

On peut déterminer le point isoélectrique de la magnétite par une titration, en ajoutant de l'acide et en suivant l'évolution du pH avec le temps. Mansour et al. [22] ont fait une titration pour déterminer le point isoélectrique de leur magnétite dans le milieu aqueux.

➤ Le rôle du potentiel

Le potentiel joue aussi un rôle sur l'adsorption des ions métalliques. Si on étudie le diagramme de Pourbaix du Fer et du Pb, on peut voir les zones d'existence des différents composés d'une part pour l'adsorbant (diagramme du fer) et d'autre part pour l'espèce à éliminer (ici diagramme du plomb). Pour cela, on doit mesurer les deux valeurs, au début et à la fin des expériences, afin de voir quel composé est dans le milieu. On ne peut pas travailler aux pH faibles, car la magnétite n'est pas stable, le « Fer » est sous forme cationique (Fe^{2+} , Fe^{3+}) en milieu acide.

➤ Influence de la composition du milieu sur l'effet de compétition par rapport à l'espèce à éliminer

Un autre paramètre à prendre en compte est l'influence de la présence d'autres ions sur l'adsorption. Cela est lié à un effet de compétition ainsi qu'à un rôle joué par la force ionique du milieu. C'est la raison pour laquelle il faut prendre en compte l'effet de la matrice.

Ye et al. [18] ont testé cette influence en utilisant NaCl pour modifier la force ionique du milieu. Il a démontré que la quantité d'ions calcium et strontium fixée est diminuée si la concentration de NaCl augmente. Catalette et al. [12] ont observé la forte dépendance de la présence du sodium pour l'adsorption de barium, césium et europium sur la magnétite. Il s'agit de bien contrôler la quantité des autres ions dans le milieu, en ayant la force ionique constante. Sheha et Metwally [15] ont utilisé d'autres ions comme le sodium, le magnésium et l'aluminium pour vérifier leur influence sur l'adsorption du césium et il a observé que pour une concentration inférieure à 0,1 mol/L, le pourcentage d'élimination baisse de 30 à 80%. Cela dépend aussi de la charge des ions ajoutés. Plus la charge de l'ion est importante, plus l'adsorption est importante, et plus l'effet de compétition est important.

Ainsi, pour étudier la faisabilité d'un procédé de traitement d'eau potable pour éliminer le plomb, nous travaillerons tout d'abord avec une solution de plomb dans de l'eau pure (pour s'affranchir de l'effet de la matrice), puis avec du plomb dans une eau de consommation (eau du robinet).

➤ Influence de l'étape de lavage de l'oxyde élaboré pour adsorber des polluants

Une autre raison peut expliquer la présence d'autres ions sur l'oxyde avant l'adsorption. Ce problème apparaît quand le procédé d'obtention de l'adsorbant requiert l'utilisation de réactifs très concentrés. Vivier et al. [23] ont observé ce phénomène dans le procédé de précipitation des oxydes d'argent lié à la présence massive d'ions sodium dans le milieu. L'hydroxyde de sodium est utilisé pour la

production des oxydes d'argent, et même après le lavage des composés obtenus, il reste du sodium dans la structure de ces oxydes. Il est très important de réduire le pourcentage de sodium dans le composé pour obtenir un produit de bonne qualité. Vivier a mis au point une méthode d'analyse pour la bonne détermination de la concentration des ions sodium dans les composés qui permet de corriger l'influence de l'effet de matrice.

➤ Influence de la taille des particules

Tuutijärvi et al. [21] ont fait des expériences avec différentes tailles de particules, de 3,8 jusqu'à 14,8 nm en utilisant de la maghémite. Les résultats ont montré que, pour une concentration ionique identique en adsorbant, l'adsorption d'arsenic est plus importante pour des particules plus petites, et donc avec une surface spécifique plus importante. Cependant, le pH influe aussi, car malgré la quantité de sites, si la valeur du pH est inférieure au point isoélectrique, le résultat n'est pas celui espéré. Ngomsik et al. [11] a étudié aussi l'influence de la taille des particules d'adsorbant, en obtenant les mêmes résultats que l'étude décrite précédemment (il y a plus d'éléments fixés quand la taille est plus petite). Ainsi, plus la taille des particules est petite, plus la surface spécifique est grande, et plus la capacité d'adsorption et l'élimination d'éléments indésirables est importante.

➤ Influence de la concentration d'ions métalliques de la solution

L'adsorption est régie par un équilibre entre la phase solide et la phase liquide. Uheida et al. [19] a vérifié que la quantité fixée sur la magnétite augmente quand la concentration d'ions métalliques du milieu augmente. Il a travaillé avec du palladium, rhodium et platine, la quantité maximale fixée est respectivement 0,103, 0,149 et 0,068 mmol/g. Dans d'autres études, la magnétite et la maghémite ont été utilisées pour éliminer du cobalt, la quantité maximale d'élimination est de $5,8 \cdot 10^{-5}$ mol/m² pour la magnétite et $3,7 \cdot 10^{-5}$ mol/m² pour la maghémite [10].

L'équilibre entre les phases solide et liquide peut être représenté à l'aide de plusieurs types d'isotherme d'adsorption. Martinez et al. [20] a travaillé avec 0,1 g de magnétite à pH 4. Il a observé que l'isotherme d'adsorption est du type Langmuir et ils ont obtenu une concentration maximale de $3,5 \cdot 10^{-6}$ mol/m² pour Se⁶⁺ et une concentration maximale de $3,13 \cdot 10^{-6}$ mol/m² pour Se⁴⁺. Il a comparé aussi les résultats avec des études antérieures et il a observé que la plus grande élimination de sélénium a été obtenue avec l'utilisation de la goethite.

➤ Influence du temps de contact

Après avoir étudié les aspects liés aux équilibres, il s'agit d'aborder ceux qui sont liés à la cinétique. Normalement le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre est faible. Toutes les études faites jusqu'à aujourd'hui parlent d'un temps inférieur à deux heures. De plus, la taille des particules a un effet sur le temps de contact via la surface spécifique. Plus les sites pour fixer les éléments sont nombreux, plus le temps est diminué. Ye et al. [18] ont étudié le temps d'équilibre, et ils ont observé que dans les trente premières minutes, le procédé d'adsorption est très rapide, mais plus lent ensuite. Alors, ils ont attendu six heures pour être sûr que l'équilibre soit atteint.

➤ Influence de la température

Finalement, le dernier paramètre à analyser est la température. En général, si on augmente la température de l'expérience, la quantité d'ions adsorbés augmente aussi. Il existe toutefois des comportements complètement différents, comme l'étude de Ye et al. [18] qui ont observé que l'adsorption du calcium sur la magnétite est plus grande pour une température de 40°C comparée à une température de 20°C, mais aussi plus grande comparée à une température de 60°C. L'élimination du cobalt avec l'utilisation de la magnétite est un procédé endothermique, ainsi la quantité de cobalt fixée sur la magnétite augmente quand la température du milieu est plus haute [19].

5.2. Description du protocole expérimental

5.2.1. Les nanoparticules de magnétite utilisées

Les particules de magnétite utilisées sont celles préparées avec le protocole décrit dans le Chapitre III. On utilise un réacteur standard de 2,5 L avec un mélangeur rapide de type HR112 à 25°C. 200mL de solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (2M), FeSO_4 (1M) et NaNO_3 (0,5M) est mélangé avec 2L de solution NaNO_3 (0,5M). Une solution de NaOH (10M) est ajoutée pour maintenir une valeur de pH constante égale à 12. Toute l'opération est réalisée en présence d'azote pour éviter l'oxydation du Fe^{2+} . Les débits d'alimentation des solutions de réactifs sont de 1L/min. Les caractéristiques de la magnétite obtenue sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau V. 2 Caractéristiques de la magnétite obtenue

Mélangeur	Surface spécifique (m^2/g)	Diamètre moyen des pores (nm)	Taille moyenne des particules (nm)	Volume poreux (cm^3/g)	Porosité (-)	Niveau moyen fractal (-)
HR 112	220	5	5	0,3	0,6	1,8

Par rapport aux études publiées dans la littérature [12, 15, 17, 19, 20, 24], la taille des nanoparticules utilisées est plus petite et la surface spécifique est plus grande.

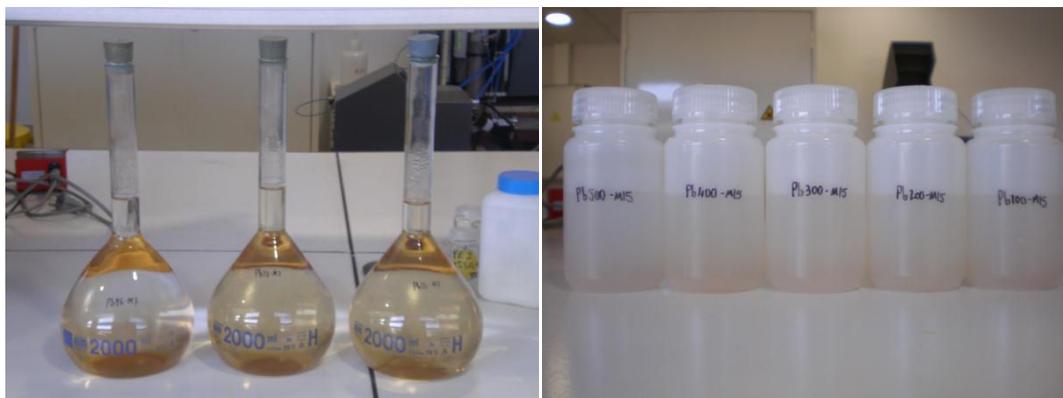


Figure V. 1 : Les solutions contenant des ions Pb^{2+} (fioles de 2L à gauche pour $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, et flacons Nalgène de 200mL à droite pour PbCl_2)

5.2.2. Les appareillages et matériaux utilisés

Tableau V. 3 les appareillages et matériaux utilisés

Appareillage	Fournisseur	Paramètre
Appareil de titrage	TIM856 TITRATION MANAGER (Titralab, Radiometer analytical)	Précision ±0,001
Balance à peser	Mettler Toledo	Précision ±0,001g
Appareil d'absorption atomique	S4 556562, Thermo Electron Corporation	
Centrifugeuse	Jouan GR2011	Vitesse de centrifugation maximale 30000G
Appareillage pour produire l'eau démminéralisée	Purelab Classic (ELGA)	
Flacons	Nalgène	Polypropylène ou HDPE
Fioles	DURAN	verre
Pb(NO ₃) ₂	PROLAB Scientific	Pureté 100%
PbCl ₂	Fisher Scientific	Pureté > 95%

5.2.3. Détermination de la concentration et du rendement de magnétite

Une suspension de magnétite lavée 3 fois est utilisée dans ce travail. La gravimétrie permet de déterminer la quantité massique de magnétite contenue dans une suspension de volume connu (10mL). On calcule ensuite la concentration de particules de magnétite dans la suspension.

Il faut souligner ici qu'il est très important de bien agiter la suspension avant les prises d'échantillons, afin d'assurer la reproductibilité de la teneur en magnétite dans la suspension.

Deux mesures gravimétriques donnent des résultats similaires, la valeur moyenne obtenue est de 0.203 g pour 10 mL de suspension. La concentration de magnétite dans la suspension peut être calculée facilement :

$$C_{Fe_3O_4} = \frac{m_{Fe_3O_4}}{V} = \frac{0,203g}{10 \cdot 10^{-3}L} = 20,3g/L \quad (\text{Eq.V. 3})$$

Par ailleurs, on peut calculer la concentration théorique en magnétite dans la suspension :

$$C_{Fe_3O_4,théo} = \frac{M_{Fe_3O_4} N_{Fe_3O_4}}{V_{total}} = \frac{41,76}{2} = 20,88g/L \quad (\text{Eq.V. 4})$$

- $M_{Fe_3O_4}$ est la masse molaire de la magnétite,
- $N_{Fe_3O_4}$ est le nombre de moles théorique de magnétite dans la suspension.

Le rendement de magnétite est obtenu selon le ratio $C_{Fe_3O_4}/C_{Fe_3O_4,théo}$ qui est égal à 97,22%.

5.2.4. Titration des sites de surface

La titration est réalisée avec de l'acide chlorhydrique 0,01 mol/L. On utilise pour cela un titrateur automatique et on mesure le pH au cours du temps. La courbe de titration obtenue permet de calculer la quantité de sites libres sur la surface de la magnétite.

La **Figure V. 2** présente l'évolution de $\Delta pH/\Delta V$ en fonction du volume versé. Cette représentation permet une détermination précise du volume de la solution de HCl utilisé pour réaliser la titration. Par ailleurs, le volume versé avant le premier saut de pH sert à titrer les ions OH^- présents dans la solution ainsi que les sites de surface pour obtenir la forme MOH_2^+ . On peut alors calculer la différence des volumes équivalents entre le premier et le deuxième saut de pH (V_{HCl}). Connaissant la concentration de l'acide chlorhydrique (0,01M) et le volume de suspension de magnétite (10mL), on peut alors calculer la concentration en sites de surface des particules de magnétite à partir de la relation suivante :

$$V_{HCl}S_{HCl} = V_{sus}S_{Fe_3O_4} \quad (\text{Eq.V. 5})$$

Ainsi, une concentration en sites est obtenue :

$$\frac{3,1\text{mL} \times 0,01\text{eq/L}}{10\text{mL} \times 20,3\text{g(magnétite)/L}} = 1,53 \cdot 10^{-4}\text{eq/g(magnétite)} \quad (\text{Eq.V. 6})$$

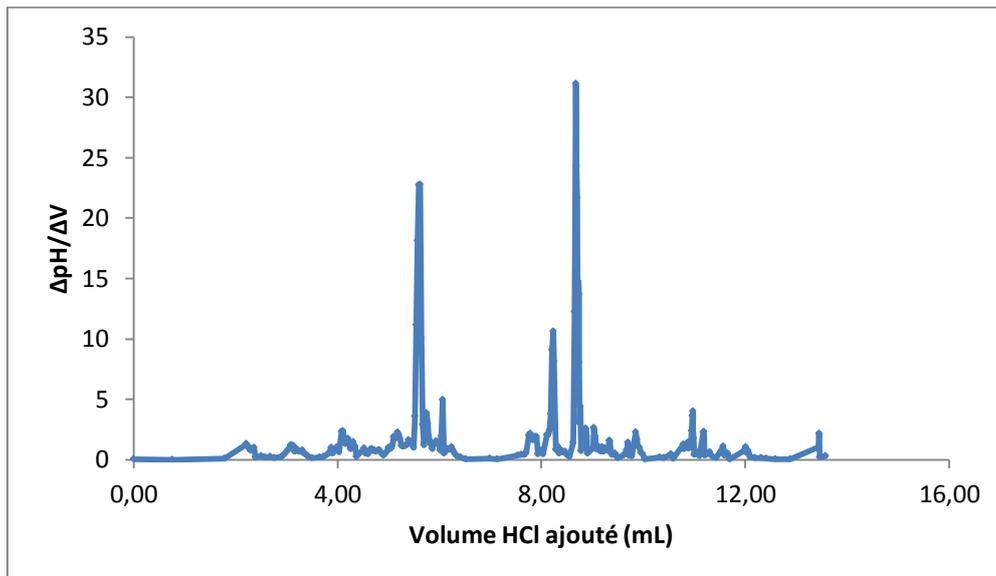


Figure V. 2 : Volume équivalent de la titration

La titration des sites de surface conduit à une valeur de 0,153 meq/g de magnétite. Notons que ces résultats doivent être considérés avec prudence en raison de la difficulté à agiter le milieu au cours du dosage. Les particules de magnétite sont en effet retenues pas le barreau aimanté.

5.2.5. Détermination des isothermes d'adsorption du plomb

Les mesures ont été réalisées en réacteur fermé. Le principe est le suivant : on met en contact une masse connue d'adsorbant avec un volume connu de solution à traiter, contenant des ions Pb^{2+} , avec une concentration connue.

Une fois l'équilibre atteint, la mesure de la concentration de la solution finale en ions Pb^{2+} de la solution (C_f) permet, à l'aide d'un bilan de matière, de connaître la quantité de plomb retenue sur l'adsorbant.

Soit V_T le volume total de la solution :

$$V_T = V_{Pb} + V_{eau} + V_{sus} \quad (\text{Eq.V. 7})$$

- V_{Pb} est le volume de solution d'ion Pb^{2+} introduit,
- V_{eau} est le volume d'eau ajouté,
- V_{sus} est le volume de suspension de magnétite introduit.

Le bilan de matière sur les ions Pb^{2+} est le suivant :

$$C_f(V_{Pb} + V_{eau} + V_{sus}) + q_f V_{sus} = V_{Pb} C_{Pb} \quad (\text{Eq.V. 8})$$

- C_f est la concentration en ions Pb^{2+} à l'équilibre,
- q_f est la concentration en Plomb fixée sur la magnétite,
- C_{Pb} est la concentration en ions Pb^{2+} de la solution introduite.

Les concentrations (C_f , q_f) constituent un point de l'isotherme d'équilibre.

Une des difficultés pour débiter une telle étude sont les ordres de grandeur pertinents des volumes et concentrations à utiliser. Pour cela, quelques calculs ont été réalisés en utilisant des résultats de la littérature pour l'adsorption du cobalt [17] en tenant compte de la surface spécifique des nanoparticules de magnétite. Par ailleurs, d'après l'étude bibliographique réalisée, deux paramètres jouent un rôle essentiel : le pH et la concentration des autres ions dans le milieu. Ainsi, la valeur du pH est mesurée au début et à la fin de chaque expérience.

La comparaison entre le produit $[Pb^{2+}][OH^-]^2$ et le produit de solubilité $K_s = 1,43 \cdot 10^{-20}$ de $Pb(OH)_2$ permet de vérifier si l'hydroxyde de plomb est susceptible de précipiter. Dans le cas contraire, le bilan de matière précédent ne serait en effet plus valide. Pour chaque concentration de plomb, on peut aussi calculer le pH à partir duquel a lieu la précipitation.

Dans cette étude, deux gammes de concentrations et de pH sont considérées. Tout d'abord, nous travaillons dans des gammes de concentrations « hautes » afin de déterminer la capacité maximale d'adsorption de la magnétite. Ces mesures sont réalisées à pH 5. Dans un deuxième temps, nous nous intéressons à des gammes de concentrations plus faibles. En effet, une des applications envisagées concerne le traitement d'eau potable pour éliminer le plomb. La norme impose alors une concentration maximale de 10 ppb en plomb (**Tableau V. 1**). De plus, le pH de l'eau potable est proche de la neutralité. Aussi, nous travaillons donc à pH 7. Comme nous l'avons expliqué précédemment, cette étude sera tout d'abord réalisée avec une matrice d'eau « pure », puis avec une matrice constituée d'eau du robinet.

Dans le cas de concentrations « hautes », les analyses sont réalisées par absorption atomique, tandis que dans le cas des concentrations « basses », elles sont réalisées par ICP-MS.

➤ Analyse par absorption atomique

Les mesures de concentrations des échantillons sont réalisées au moyen de l'absorption atomique. Les échantillons sont nébulisés puis pulvérisés sur une flamme résultant de la combustion entre de l'acétylène et de l'air. Le ratio volumique entre les deux débits de gaz est de 1,1. Les échantillons

doivent être préparés avec une concentration de 2% en acide, on ajoute donc de l'acide nitrique dans tous les échantillons.

➤ Analyses par ICP-MS

La capacité d'absorption atomique peut atteindre 1 mg/L, l'ICP-MS est donc utilisé pour effectuer les mesures dans le cas des concentrations faibles. Il faut aussi acidifier les échantillons, comme pour les analyses par absorption atomique, mais dans ce cas la concentration en acide est de 5%. Comme pour les analyses par absorption atomique, deux échantillons sont analysés pour chaque cas.

5.3. Résultats

5.3.1. L'adsorption du plomb sur la magnétite aux concentrations hautes

Comme nous l'avons expliqué, l'adsorption du plomb sur la magnétite est étudiée avec deux composés différents, le nitrate de plomb et le chlorure de plomb. Cette première étude a été réalisée pour une gamme de concentrations de 2 mg Pb/L jusqu'à 50 mg Pb/L avec les deux composés. Les courbes d'adsorption ont été déterminées et ajustées à une isotherme de Langmuir. Pour éviter effet de compétition lié à la présence des autres ions, on n'a pas ajouté de soude pour contrôler le pH. La valeur du pH pour toutes les expériences a été autour de 5 identique entre le début et la fin de chaque expérience. Cette valeur a été plus faible pour les expériences avec une concentration initiale élevée en Plomb et plus fort avec une concentration initiale en plomb plus faible.

5.3.1.1. Nitrate de plomb

Une solution de 1,997 L a été préparée à différentes concentrations en ions Pb^{2+} en pesant à chaque fois différentes quantités de $Pb(NO_3)_2$.

1 mL de suspension de magnétite et 2 mL d'eau sont ajoutés dans 1997mL de la solution de $Pb(NO_3)_2$ à différentes concentrations. Le pH et le potentiel sont mesurés une fois la solution mélangée. Elle est agitée pendant une demi-heure et laissée 24 heures pour atteindre l'équilibre. Ensuite le pH et le potentiel sont à nouveaux mesurés.

Une fois connue la concentration C_f du milieu sans la magnétite (en filtrant les échantillons avant des analyser par absorption atomique), la concentration q_f peut être calculée par (Eq.V. 8) :

$$q_f = \frac{V_{Pb}C_{Pb} - C_fV_T}{V_{sus}} \quad (\text{Eq.V. 9})$$

La concentration finale (C_f) est obtenue par les analyses. La concentration initiale en ions Pb^{2+} est connue par la concentration de départ et le volume ajouté est connu aussi. Le volume total V_T dans le flacon est la somme du volume de solution d'ions Pb^{2+} , du volume de suspension de magnétite et de la quantité d'eau ajoutée.

L'allure de l'isotherme obtenue peut nous laisser penser qu'il est cohérent d'ajuster les paramètres d'une isotherme de Langmuir. Ce type d'isotherme est de la forme :

$$q = \frac{bq_{\max}c}{1 + bc} \quad (\text{Eq.V. 10})$$

- q_{\max} est la quantité maximale de plomb pouvant se fixer sur la magnétite,
- b est une constante dépendant de la pente.

Ainsi, la relation de $1/q$ en fonction de $1/c$ obtenue est la suivante :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{bq_{\max}} \frac{1}{c} \quad (\text{Eq.V. 11})$$

La courbe d'adsorption du plomb sur la magnétite est présentée sur la **Figure V. 3**, elle peut être assimilée à une droite ajustée avec les paramètres de l'isotherme de Langmuir :

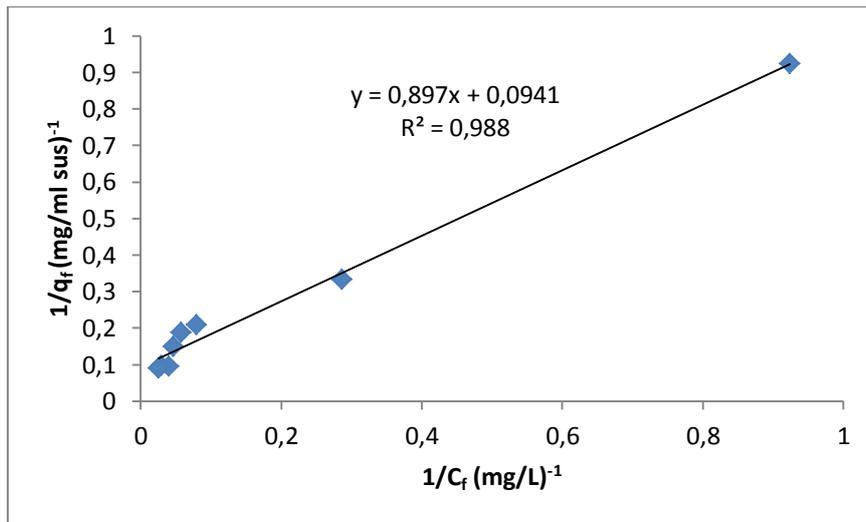


Figure V. 3 : Droite d'adsorption en ajustant à l'isotherme de Langmuir

En connaissant les formules de Langmuir, on peut calculer la quantité maximale de plomb qu'on peut fixer sur l'adsorbant : $\frac{1}{q_{\max}} = 0,0941$ et $\frac{1}{bq_{\max}} = 0,897$

Ce qui donne :

$$q_{\max} = 10,63 \frac{\text{mg Pb}}{\text{mL suspension}}, \text{ donc } 523,65 \frac{\text{mg Pb}}{\text{g magnétite}} \quad (\text{Eq.V. 12})$$

5.3.1.2. Chlorure de plomb

Des solutions de 100 mL à différentes concentrations en PbCl_2 sont réalisées. 0,05 mL de suspension de magnétite et 0,1 mL d'eau (pour rincer la pipette) sont ajoutés dans 100 mL de solution de PbCl_2 . Le volume de suspension nécessaire a été obtenu par une relation linéaire (afin de comparer ces résultats avec ceux obtenus pour le nitrate de plomb). Aussi comme dans le cas précédent, différentes expériences ont été réalisées avec des concentrations initiales identiques.

La courbe d'adsorption du plomb sur la magnétite est présentée sur la **Figure V. 4**.

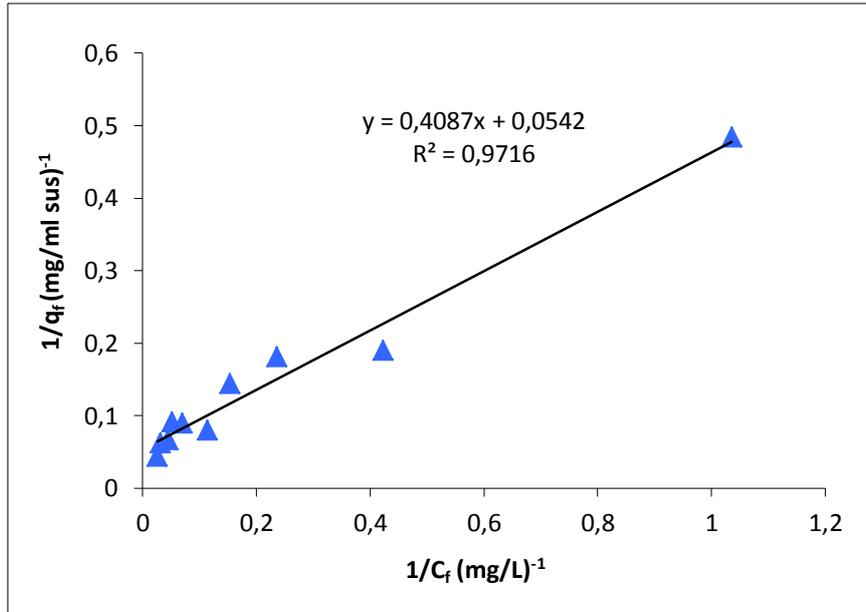


Figure V. 4 : Droite d'adsorption en ajustant à l'isotherme de Langmuir

De la même façon que précédemment, on a : $\frac{1}{bq_{\max}} = 0,4087$ et $\frac{1}{q_{\max}} = 0,0542$

Ce qui conduit à :

$$q_{\max} = 18,45 \frac{\text{mg Pb}}{\text{mL suspension}}, \text{ donc } 908,87 \frac{\text{mg Pb}}{\text{g magnétite}} \quad (\text{Eq.V. 13})$$

La quantité maximale de plomb adsorbée sur la magnétite dépend du composé utilisé ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ou PbCl_2). L'anion associé au plomb joue donc un rôle fondamental. Il faut voir si dans ces conditions la possibilité de former un complexe avec les ions Cl^- peut avoir une influence [19]. Notons que ces mesures ont été réalisées à un pH proche de 5.

5.3.1.3. Etude de l'influence de la force ionique et de l'effet de compétition dû à la présence d'autres ions

Pour tenir compte de l'effet de compétition sur les sites par les ions H^+ , le pH a été mesuré, comme nous l'avons expliqué précédemment, au début et à la fin de chaque expérience. Nous avons ensuite voulu ajuster le pH par ajout d'une solution de NaOH, où on peut avoir un effet de compétition dû à la présence des ions sodium.

La fraction ionique du plomb en phase liquide est définie par :

$$X_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{2[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{H}^+] + 2[\text{Pb}^{2+}]} \quad (\text{Eq.V. 14})$$

La fraction ionique du plomb en phase solide est définie par :

$$Y_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{2q_{\text{Pb}^{2+}}}{q_{\text{H}^+} + 2q_{\text{Pb}^{2+}}} \quad (\text{Eq.V. 15})$$

avec

$$q_{\text{H}^+} = \frac{V_T \{ [\text{H}^+]_{\text{final}} - [\text{H}^+]_{\text{initial}} \}}{V_{\text{sus}} C_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} \quad (\text{Eq.V. 16})$$

Où les concentrations q_{H^+} et $q_{Pb^{2+}}$ sont exprimées en moles par gramme de magnétite. La **Figure V. 5** et la **Figure V. 6** représentent respectivement la fraction ionique de plomb adsorbé sur la magnétite en fonction de la fraction ionique de plomb en phase liquide, en utilisant du nitrate de plomb et du chlorure de plomb respectivement :

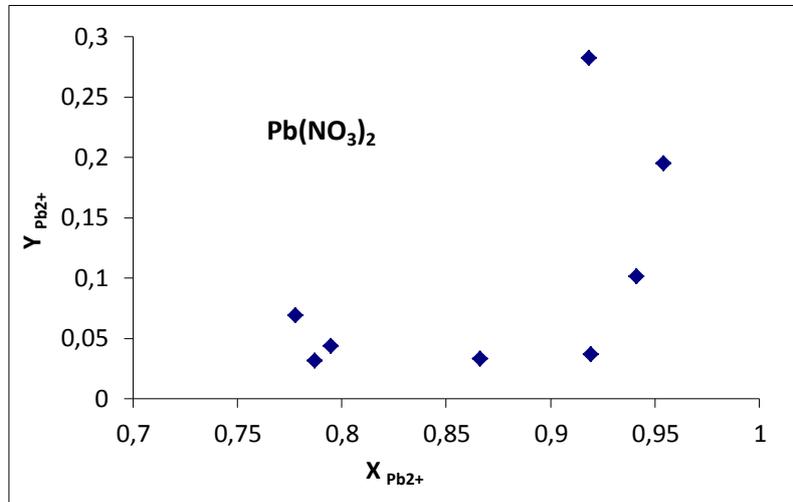


Figure V. 5 : Influence de la force ionique sur le potentiel d'adsorption en utilisant le nitrate de plomb

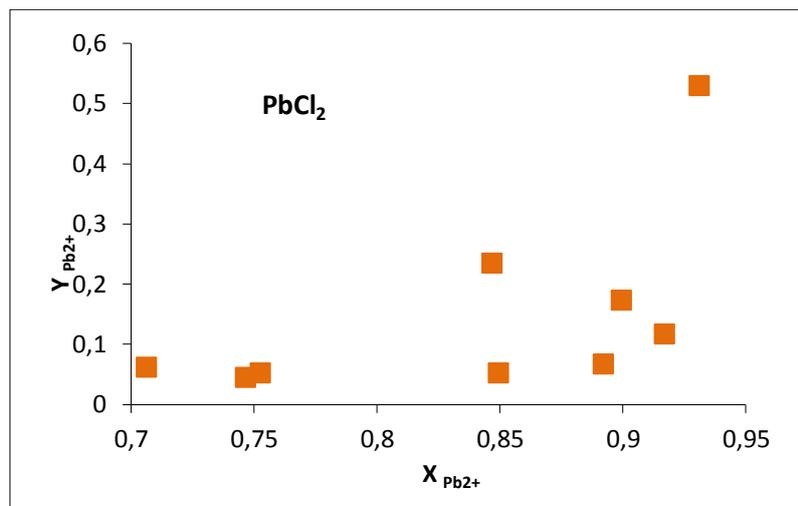


Figure V. 6 : Influence de la force ionique sur le potentiel d'adsorption en utilisant le chlorure de plomb

Il semble, d'après ces figures, que la fraction de sites occupés par le plomb est faible. Il faut toutefois prendre ces résultats avec prudence en raison de sources d'erreur dont les principales sont :

- La concentration en ions H^+ a été évaluée grâce à la mesure de pH et non par un dosage. Ce type de détermination est peu précis.
- Il en est de même pour q_{H^+} qui résulte d'un bilan de matière en prenant deux mesures de pH (initial et final).
- On s'est a posteriori rendu compte que le lavage de l'adsorbant était insuffisant. Il y a donc aussi des ions Na^+ résiduels dont nous n'avons pas tenu en compte ici.

Ainsi, les courbes présentées sont à considérer avec prudence, et ne figurent donc ici qu'à titre indicatif.

5.3.1.4. Etude de l'adsorption avec ajout d'ions sodium

Pour le cas du nitrate du plomb, on a étudié l'ajout de soude pour ajuster le pH dans le cas où on travaille avec des concentrations de 15, 20 et 25 mg/L de plomb initial. La **Figure V. 7** représente l'influence d'un ajout de soude sur le potentiel d'adsorption de la magnétite.

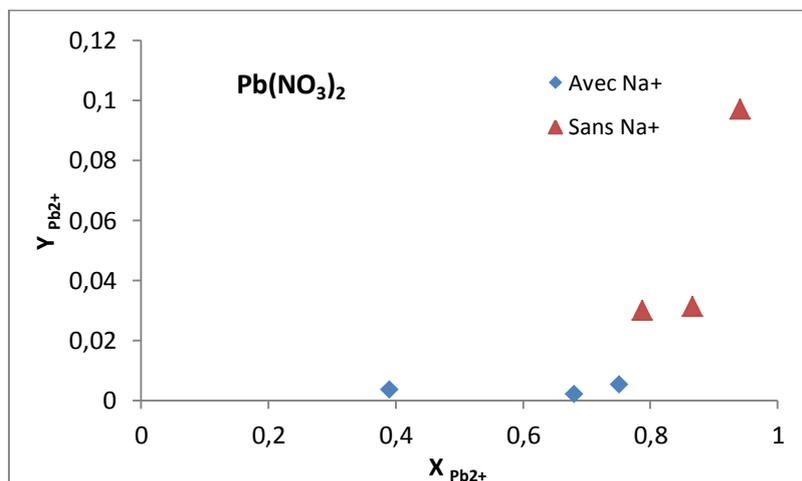


Figure V. 7 : Influence d'un ajout de soude sur le potentiel d'adsorption de la magnétite

On voit bien clairement que la quantité de plomb adsorbée sur la magnétite est plus importante en absence de soude. Ainsi, l'effet exercé par la présence d'autres ions est négatif, les ions sodium remplacent ceux du plomb sur les sites de l'adsorbant.

5.3.2. L'adsorption du plomb sur la magnétite aux concentrations faibles

On a étudié précédemment le procédé d'adsorption du plomb aux concentrations hautes, mais il est nécessaire aussi de connaître le comportement aux concentrations faibles, car si on traite de l'eau potable, la concentration est nécessairement plus faible que dans la partie précédente. Toutes les solutions étudiées sont préparées par une solution de Pb de 1mg/L, et les analyses sont réalisées à l'ICP-MS.

Des expériences sont réalisées dans une gamme de concentrations comprises entre 500 et 100 ppb, en analysant les solutions à l'équilibre pour voir la quantité résiduelle d'ions Pb²⁺ dans la solution finale. L'effet du pH sur le procédé d'adsorption est étudié, avec une comparaison entre deux types d'eaux différentes : l'eau distillée et l'eau du robinet. On peut vérifier l'influence de la matrice dans l'élimination du plomb par adsorption.

5.3.2.1. Comparaison des résultats obtenus avec différents pH

Dans un premier temps, on a comparé les résultats obtenus pour deux pH différents. Le pH d'une eau potable est environ de 7, ainsi on a réalisé une comparaison entre le pH de travail des expériences antérieures (valeur de 5) et la nouvelle valeur de 7.

Comme pour les expériences à haute concentration, on a représenté la concentration finale en plomb déterminée au moyen des analyses ICP-MS et la quantité de plomb fixée sur la magnétite en milligramme de plomb par millilitre de suspension. Dans la **Figure V. 8**, on peut voir la comparaison entre les valeurs de pH=7, obtenue en ajoutant de la soude pour obtenir la valeur souhaitée ; et de pH=5, sans ajouter de la soude :

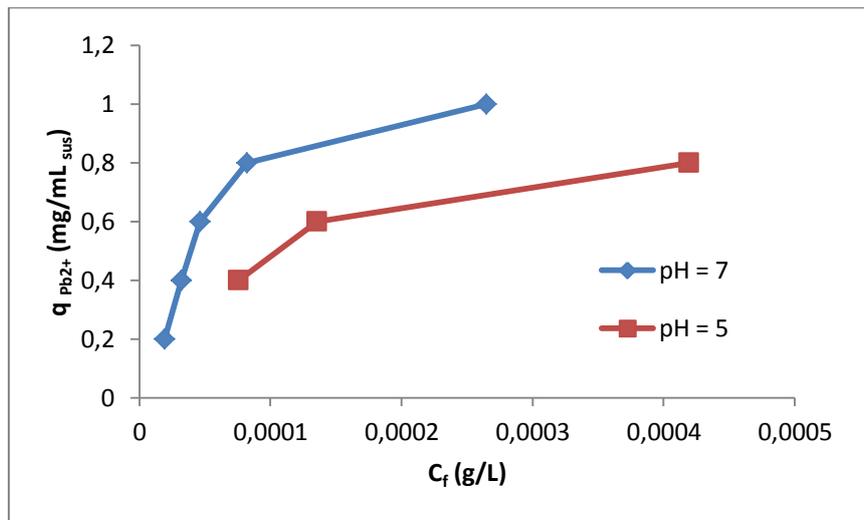


Figure V. 8 : Comparaison des résultats obtenus pour pH=7 et pH=5

En observant les deux courbes, on vérifie qu'il existe un effet marqué du pH dans l'élimination du plomb, on élimine plus de plomb à pH=7. De plus, l'effet de la matrice n'est pas grand en comparaison avec son effet aux concentrations plus hautes.

On peut faire l'approximation de la courbe à l'isotherme de Langmuir pour la valeur de pH=7, on obtient ainsi la droite d'adsorption de la **Figure V. 9** :

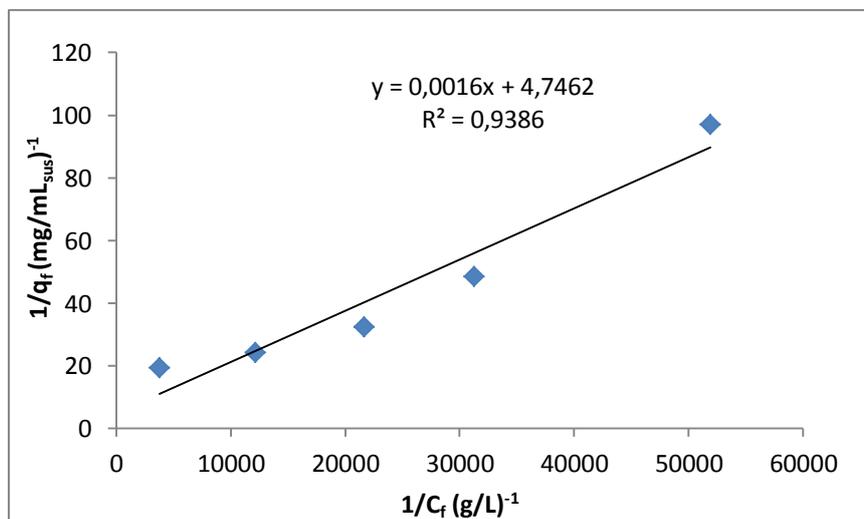


Figure V. 9 : Droite d'adsorption en ajustant à l'isotherme de Langmuir

on obtient les valeurs suivantes : $\frac{1}{bq_{\max}} = 0,0016$ et $\frac{1}{q_{\max}} = 4,7462$.

Ce qui donne $q_{\max} = 0,21 \frac{\text{mg Pb}}{\text{mL suspension}}$, donc $10,34 \frac{\text{mg Pb}}{\text{g magnétite}}$ pour pH=7.

Une fois qu'on a calculé les paramètres de Langmuir, on connaît l'équation de Langmuir et on peut calculer la quantité de suspension de magnétite nécessaire pour obtenir une élimination de 100 ppb initial à la limite autorisée de 10 ppb. Pour cela, on fait un bilan de matière en connaissant la concentration initiale de plomb et la concentration finale désirée. La quantité de plomb fixée sur la magnétite est calculée avec l'équation de Langmuir obtenue. Ainsi, le bilan de matière est le suivant :

$$VC_i = VC_f + mq_{\max} \quad (\text{Eq.V. 17})$$

- V est le volume de solution contenant le plomb (mL),
- C_i est la concentration initiale de Pb ($\mu\text{g/L}$), $C_i = 100\text{ppb}$,
- C_f est la concentration finale de Pb ($\mu\text{g/L}$), $C_f = 10 \text{ ppb}$,
- m est la masse de suspension de magnétite nécessaire (g).

En substituant les valeurs numériques, on peut calculer $m/V = 0,42 \text{ mL de suspension/L}$. La concentration de la solution de magnétite est connue ($20,3 \text{ g/L}$), la masse nécessaire de magnétite est de 8.51 mg/L pour obtenir les résultats espérés.

5.3.2.2. Étude de l'adsorption pour l'eau du robinet

Le comportement de l'adsorbant dans l'eau du robinet est aussi analysé. La droite d'adsorption correspondante est représentée dans la **Figure V. 10** :

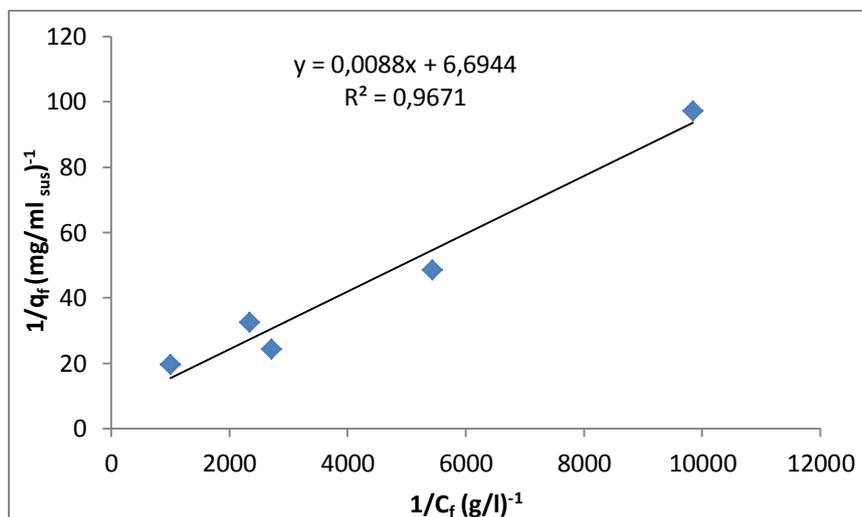


Figure V. 10 : Droite d'adsorption en ajustant à l'isotherme de Langmuir (eau du robinet)

De la même façon qu'auparavant, on calcule les paramètres de l'isotherme de Langmuir pour déterminer l'équation correspondante et calculer la quantité de plomb fixée pour une élimination de 100 ppb jusqu'à 10 ppb. Cette fois, on obtient la valeur $m/V = 0,60 \text{ mL de suspension/L}$. Ainsi, en multipliant par la concentration de la suspension de magnétite, on vérifie que la masse nécessaire est $12,23 \text{ mg de magnétite par litre d'eau à traiter}$.

5.3.2.3. Comparaison entre les deux types d'eau

Pour comparer les résultats obtenus avec les deux types d'eau, on compare les courbes d'adsorption résultantes, (voir **Figure V. 11**) :

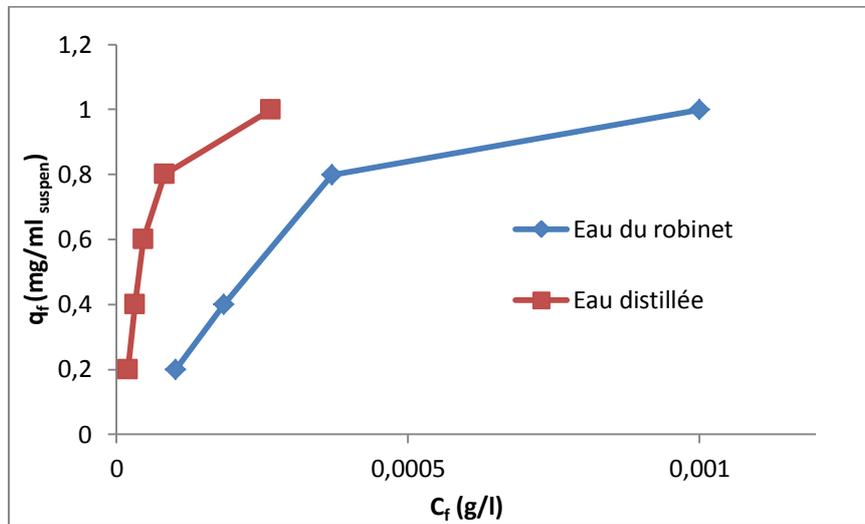


Figure V. 11 : Courbes d'adsorption pour les deux types d'eau (pH=7)

On voit clairement que la quantité de plomb éliminée est plus grande dans l'eau distillée à charge en adsorbant équivalente. Toutefois, l'élimination est bonne aussi pour l'eau du robinet.

Il faut aussi comparer les valeurs calculées dans les points 3.2.1 et 3.2.2. On constate qu'il faut ajouter 10 mL de plus de suspension de magnétite par litre de solution à traiter dans le cas de l'eau du robinet. La différence est provoquée par l'effet de la matrice pour l'eau du robinet, mais la quantité supplémentaire est très faible en comparaison avec celles des expériences aux concentrations hautes (dans ce cas l'effet de la matrice est plus grand, voir 5.3.1.4).

De la même façon, on a calculé la valeur du coefficient de distribution, en représentant ces valeurs pour chaque cas (eau distillée à pH 5, à pH 7 et eau du robinet) en face de la concentration initiale dans la solution (voir **Figure V. 12**) :

On peut observer à nouveau une meilleure élimination du plomb dans le cas de l'eau distillée opérant à pH=7 en comparaison avec le résultat obtenu à pH=5. De plus, l'élimination du plomb dans le cas de l'eau du robinet est la plus faible, mais ce sont des valeurs très proches et on peut conclure que l'élimination est très bonne dans les trois cas.

En réalité, la distribution d'une substance entre la phase liquide et la phase solide est décrite par un coefficient de partage K_d , qui est spécifique pour chaque cas. L'expression de K_d en masse est :

$$K_d = \frac{A_f}{C_f} \quad (\text{Eq.V. 18})$$

- C_f est la concentration de substance restant dans la phase liquide à l'équilibre (mg Pb/L),
- A_f est le montant de substance adsorbée sur la phase solide à l'équilibre (mg Pb/g magnétite).

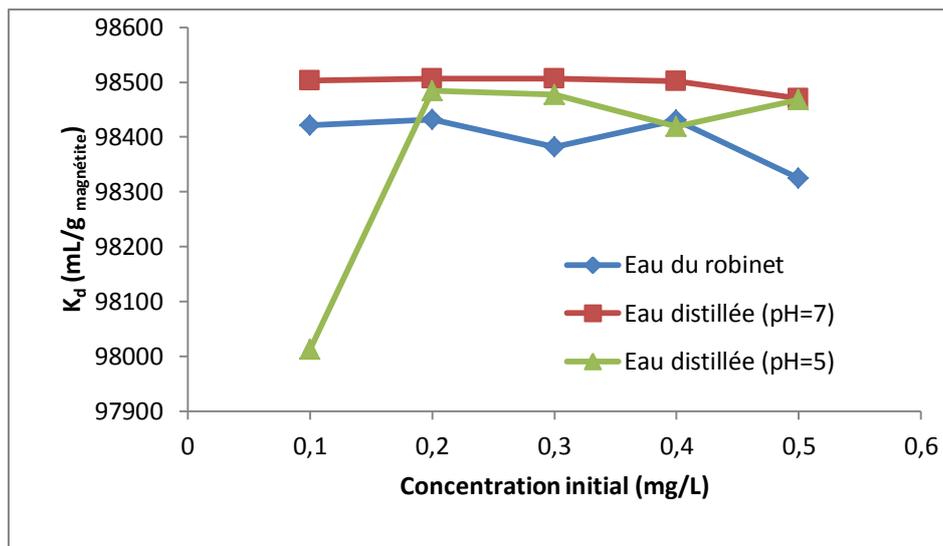


Figure V. 12 : Influence de la qualité de l'eau sur le coefficient de distribution

5.3.2.4. Le rôle de l'effet de compétition aux concentrations faibles

De façon identique au travail réalisé aux fortes concentrations, on s'intéresse à l'effet de compétition aux faibles concentrations sur le potentiel d'adsorption de la magnétite. Pour cela, on vérifie l'effet des autres ions présents dans le milieu (ions H^+). On peut aussi observer l'influence de ces ions dans le procédé et comparer le résultat obtenu avec celui de l'étude aux concentrations hautes.

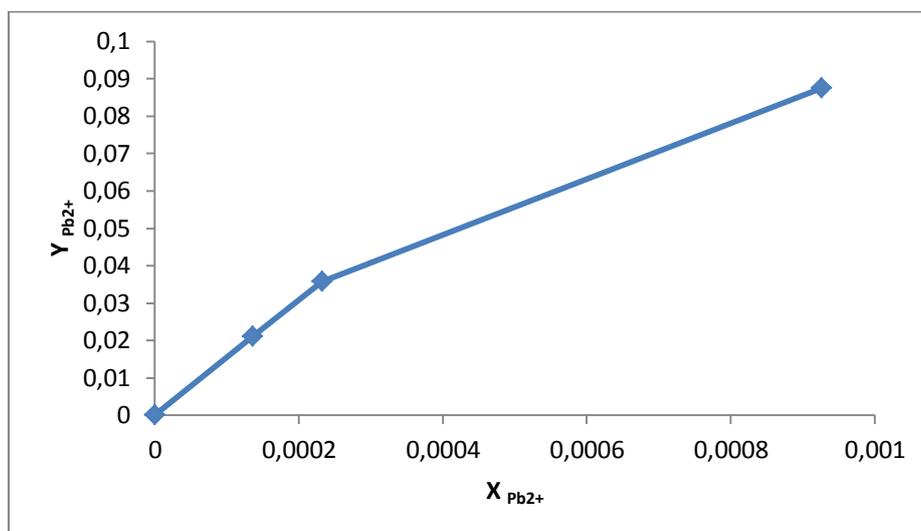


Figure V. 13 : Etude de l'effet de compétition aux concentrations faibles sur le potentiel d'adsorption de la magnétite

En comparaison avec les représentations faites pour les concentrations hautes, on peut voir que les résultats sont bons et s'ajustent à un comportement normal. Quand la concentration initiale en plomb augmente, la concentration en plomb fixée sur la magnétite augmente aussi (on peut vérifier que la forme de la représentation est identique à une courbe d'adsorption). Par conséquent, ces résultats sont meilleurs que ceux obtenus avant pour les concentrations hautes.

On peut analyser aussi l'influence des ions sodium ajoutés pour ajuster le pH à 7, en faisant la même étude qu'on a fait pour les concentrations hautes. La **Figure V. 8** montre que l'influence du pH est plus importante que l'influence de l'effet de compétition, on peut ainsi le considérer négligeable.

5.4. Résumé du chapitre V

Des nanoparticules de magnétite précipitées selon la méthode de Massart avec un mélangeur rapide de type de HR112 sont utilisées en tant que nanoadsorbant pour l'élimination d'éléments indésirables en solution. Les d'ions Pb^{2+} sont utilisés comme substance modèle.

L'étude des sites de surface a été réalisée par titrage de la suspension de magnétite. La valeur obtenue est faible en comparaison avec les résultats obtenus par l'étude d'adsorption des ions Pb^{2+} . La quantité maximale d'ions Pb^{2+} , l'influence d'ions anioniques, l'influence de la valeur du pH dans le milieu, l'effet de compétition des ions présents sont des paramètres importants qui vont influencer beaucoup le procédé d'adsorption.

Les résultats d'adsorption obtenus sont prometteurs et montrent que la magnétite est un nanoadsorbant qui affiche des potentialités intéressantes pour des applications dans le Génie de l'Environnement. Une séparation « magnétique » de particule solide de la phase fluide en fait un atout certain.

Références bibliographiques

1. Music, S. and M. Ristic, *Adsorption of trace elements or radionuclides on hydrous iron oxides*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles, 1988. **120**(2): p. 289-304.
2. Blesa M. A., L.R.M., Maroto A. J. G., Regazzoni A. E., *Behaviour of cobalt(II) in aqueous suspensions of magnetite*. Colloids and Surfaces, 1982. **5**(3): p. 197-207.
3. Tamura H., M.E., Meites L., *Adsorption of Co^{2+} ions on spherical magnetite particles*. Journal of Colloid and Interface Science, 1983. **92**(2): p. 303-314.
4. P. H. Tewari, A.B.C., Woon Lee, *Adsorption of Co^{2+} by Oxides from Aqueous Solution*. Canadian Journal of Chemistry, 1972. **50**: p. 1642-1648.
5. Marmier N., D.A., Fromage F., *Surface complexation modeling of Yb(III), Ni(II), and Cs(I) sorption on magnetite*. Journal of Colloid and Interface Science, 1999. **211**(1): p. 54-60.
6. Borggaard, O.K., *The influence of iron oxides on phosphate adsorption by soil*. Journal of Soil Science, 1983. **34**(2): p. 333-341.
7. McKenzie, R.M., *The adsorption of molybdenum on oxide surfaces*. Australian Journal of Soil Research, 1983. **21**(4): p. 505-513.
8. Skoeld, R.O. and M.A.R. Tunius, *Adsorption of bis(triethanolammonium) 1,10-decanedicarboxylate on magnetite from aqueous solution*. Langmuir, 1994. **10**(1): p. 211-217.

9. Blesa M. A., B.E.B., Maroto A. J. G., Regazzoni A. E., *Adsorption of EDTA and iron-EDTA complexes on magnetite and the mechanism of dissolution of magnetite by EDTA*. Journal of Colloid and Interface Science, 1984. **98**(2): p. 295-305.
10. Wuhn M., J.Y., Bagus P.S., Niklewski A., Puttner R., Reiss S., Weiss W., Martins M., Kaindl G., Woll Ch., *The Electronic Structure and Orientation of Styrene Adsorbed on FeO(111) and Fe₃O₄(111)-A Spectroscopic Investigation*. The Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(32): p. 7694-7701.
11. Ngomsik Audrey-Flore, B.A., Draye Micheline, Cote Gérard, Cabuil Valérie, *Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: a review*. Comptes Rendus Chimie. **8**(6-7): p. 963-970.
12. Catalette, H., Dumonceau, Jacques, Ollar, Philippe, *Sorption of cesium, barium and europium on magnetite*. Journal of Contaminant Hydrology, 1998. **35**(1-3): p. 151-159.
13. Erdemoglu, M. and M. SarIkaya, *Effects of heavy metals and oxalate on the zeta potential of magnetite*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **300**(2): p. 795-804.
14. Sun ZhongXi, S.F., Forsling Willis, Samskog Per-Olof, *Surface Characteristics of Magnetite in Aqueous Suspension*. Journal of Colloid and Interface Science, 1998. **197**(1): p. 151-159.
15. Sheha, R.R., Metwally, E., *Equilibrium isotherm modeling of cesium adsorption onto magnetic materials*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **143**(1-2): p. 354-361.
16. Raven, K.P., Jain, A., Loeppert, R. H., *Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes*. Environmental Science and Technology, 1998. **32**(3): p. 344-349.
17. Uheida Abdusalam, S.-A.G., Björkman Eva, Yu Zhang, Muhammed Mamoun, *Fe₃O₄ and [gamma]-Fe₂O₃ nanoparticles for the adsorption of Co²⁺ from aqueous solution*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **298**(2): p. 501-507.
18. Ye Xiushen, L.T., Li Quan, Liu Haining, Wu Zhijian, *Comparison of strontium and calcium adsorption onto composite magnetic particles derived from Fe₃O₄ and bis(trimethoxysilylpropyl)amine*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008. **330**(1): p. 21-27.
19. Uheida Abdusalam, I.M., Fontàs Clàudia, Hidalgo Manuela, Salvadó Victòria, Zhang Yu, Muhammed Mamoun, *Sorption of palladium(II), rhodium(III), and platinum(IV) on Fe₃O₄ nanoparticles*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **301**(2): p. 402-408.
20. Martínez, M., Giménez, J., de Pablo, J., Rovira, M., Duro, L., *Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto magnetite*. Applied Surface Science, 2006. **252**(10): p. 3767-3773.
21. Tuutijärvi T., L.J., Sillanpää M., Chen G., *As(V) adsorption on maghemite nanoparticles*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **166**(2-3): p. 1415-1420.
22. Mansour, C., Lefèvre, G., Pavageau, E. M., Catalette, H., Fédoroff, M., Zanna, S., *Sorption of sulfate ions onto magnetite*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **331**(1): p. 77-82.

23. Vivier Richard, M.L., Muhr Hervé, Plasari Edouard, *Determination of residual sodium content in silver and silver oxide composite materials*. *Analisis*, 2000. **28**(4): p. 302-307.
24. Hanna, K., *Sorption of two aromatic acids onto iron oxides: Experimental study and modeling*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007. **309**(2): p. 419-428.

Chapitre VI

Modélisation par CFD des mélangeurs rapides

Chapitre VI. Modélisation par CFD des mélangeurs rapides

La Mécanique des Fluides Numériques (MFN) ou en anglais Computational Fluid Dynamic (CFD) est une technique très utile pour modéliser les phénomènes physiques mis en jeu lors de la précipitation par résolution des équations différentielles de mécanique des fluides, couplées avec les équations de transfert de matière et de chaleur.

6.1. Principe de la modélisation

De plus en plus aujourd'hui, la CFD est utilisée dans de nombreux domaines différents : l'aéronautique, la météorologie, l'hydrologie, la combustion, l'automobile, l'exploitation pétrolière, le design d'équipements chimiques etc. La CFD autorise une approche plus simple pour résoudre des problématiques d'écoulements que des méthodes classiques d'expérimentales. Elle peut réduire le temps et le coût de développement, et permet d'étudier des systèmes dangereux ou en conditions extrêmes, et de changer les paramètres d'étude facilement.

Il y a normalement quelques étapes principales quand on fait une modélisation :

- Géométrie du système.
- Maillage du système (volumes discrets) :
 - ✓ Forme des volumes : triangles, rectangles, hexagones...en 2D ou tétraèdres, parallélépipèdes...en 3D.
 - ✓ Taille des volumes.
 - ✓ Type de maillage : cartésien, structuré ou non structuré.
- Définition des problématiques :
 - ✓ Les équations : l'équation de continuité, l'équation de quantité de mouvement, l'équation d'énergie, l'équation de fermeture, les conditions aux limites...
 - ✓ Les simplifications : le modèle de turbulence, les sources (réactions, dissipation visqueuse...), le couplage thermique et l'écoulement, les symétries, la périodicité...
- Solution de la discrétisation des équations : différentes méthodes (schéma centré, schéma upwind, schéma upwind(2), schéma hybride, schéma puissance, schéma d'ordre 2, schéma QUICK, schéma temporel...) ; calcul du champ de vitesse (l'algorithme SIMPLE, SIMPLER, SIMPLEC, PISO...).
- Résolution du système discrétisé : l'algorithme de Thomas (TDMA), méthode de Gauss-Seidel...
- Convergence : choix du critère, remarque sur des critères, résidus...
- Vérifications des résultats.

6.1.1. Les équations de bilan général

Les équations de bilan général classique sont les bilans de transfert de matière, de chaleur, et de quantité de mouvement. Dans le cas d'une précipitation, il faut compter aussi les bilans d'espèces chimiques et de population. La technique CFD est utilisée pour résoudre ces bilans sur chacune des extensités spécifiques en chacun des points du maillage. Dans notre cas, ANSYS Gambit 2.4.6 et Fluent 12.0 sont utilisées pour réaliser la modélisation où les méthodes des volumes finis sont utilisées pour discrétiser les équations. Dans un volume de contrôle $\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$ avec un intervalle de temps Δt (**Figure VI. 1**), un flux d'extensité J (par unité de surface et de temps) de la grandeur spécifique ϕ (par unité de masse) est présenté.

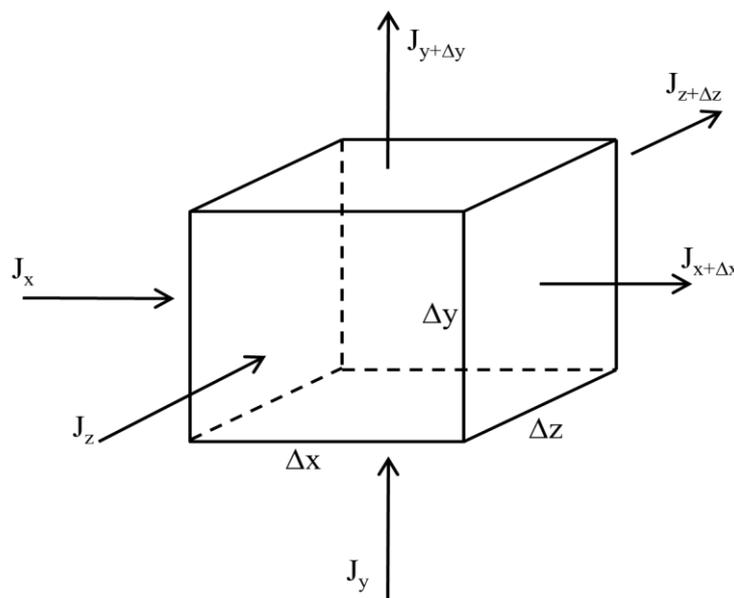


Figure VI. 1 : un volume de contrôle

L'accumulation de la grandeur spécifique ϕ dans le volume de contrôle pendant un intervalle de temps Δt est égale à la somme du flux net de ϕ entrant dans le volume de contrôle et du flux net de production de ϕ dans le volume de contrôle.

- Accumulation de ϕ dans le volume de contrôle pendant Δt :

$$(\rho\phi\Delta x\Delta y\Delta z)_{t+\Delta t} - (\rho\phi\Delta x\Delta y\Delta z)_t \quad (\text{Eq.VI. 1})$$

- ρ est la densité de flux.

- Flux net de ϕ entrant dans le volume de contrôle :

$$(J_x - J_{x+\Delta x})\Delta y\Delta z\Delta t + (J_y - J_{y+\Delta y})\Delta x\Delta z\Delta t + (J_z - J_{z+\Delta z})\Delta x\Delta y\Delta t \quad (\text{Eq.VI. 2})$$

- Flux net de production de ϕ dans le volume de contrôle :

$$S_\phi\Delta x\Delta y\Delta z\Delta t \quad (\text{Eq.VI. 3})$$

- S_ϕ est le terme source de ϕ .

De plus, le flux d'extensité J se décompose en deux mécanismes physiques : le flux d'extensité diffusif et le flux d'extensité convectif. Par exemple, dans la direction x :

$$J_{diffusion,x} = -\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \text{ avec } d\phi = CdV \quad (\text{Eq.VI. 4})$$

- Γ est la diffusivité spécifique, $\Gamma = \frac{k}{C}$, où k est la conductivité et C est la capacité de l'extensité.
- V est le potentiel dont le gradient $\overrightarrow{grad}V$ provoque la diffusion de l'extensité ϕ .

$$J_{convection,x} = \rho u \phi \quad (\text{Eq.VI. 5})$$

- u est la vitesse dans la direction x .

Sachant que $J_x = J_{diffusion,x} + J_{convection,x}$, on peut obtenir :

$$J_x = (\rho u \phi - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x})_x \quad (\text{Eq.VI. 6})$$

$$J_{x+\Delta x} = (\rho u \phi - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x})_{x+\Delta x} \quad (\text{Eq.VI. 7})$$

- $(\rho u)_x$ est le flux de matière traversant le volume de contrôle par la face x ($\Delta y \Delta z$).

L'équation de bilan général sur le volume de contrôle pendant Δt devient :

$$\begin{aligned} & (\rho \phi \Delta x \Delta y \Delta z)_{t+\Delta t} - (\rho \phi \Delta x \Delta y \Delta z)_t \\ &= (J_x - J_{x+\Delta x}) \Delta y \Delta z \Delta t + (J_y - J_{y+\Delta y}) \Delta x \Delta z \Delta t + (J_z - J_{z+\Delta z}) \Delta x \Delta y \Delta t \\ &+ S_\phi \Delta x \Delta y \Delta z \Delta t \end{aligned} \quad (\text{Eq.VI. 8})$$

Divisé par $\Delta x \Delta y \Delta z \Delta t$, on obtient :

$$\frac{(\rho \phi)_{t+\Delta t} - (\rho \phi)_t}{\Delta t} = \frac{(J_x - J_{x+\Delta x})}{\Delta x} + \frac{(J_y - J_{y+\Delta y})}{\Delta y} + \frac{(J_z - J_{z+\Delta z})}{\Delta z} + S_\phi \quad (\text{Eq.VI. 9})$$

Avec la limite de $\Delta x \rightarrow 0, \Delta y \rightarrow 0, \Delta z \rightarrow 0, \Delta t \rightarrow 0$, on peut obtenir :

$$\frac{\partial(\rho \phi)}{\partial t} = -\frac{\partial J_x}{\partial x} - \frac{\partial J_y}{\partial y} - \frac{\partial J_z}{\partial z} + S_\phi \quad (\text{Eq.VI. 10})$$

Sachant que le vecteur vitesse est $\mathbf{V} = u\mathbf{i} + v\mathbf{j} + w\mathbf{k}$, où u, v et w sont les vitesses dans les directions x, y et z , le bilan général devient :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \phi) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u \phi) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v \phi) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho w \phi) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z}\right) + S_\phi \quad (\text{Eq.VI. 11})$$

ou sous forme de vecteur :

$$\frac{\partial(\rho \phi)}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{V} \phi) = \text{div}(\Gamma \overrightarrow{grad} \phi) + S_\phi \quad (\text{Eq.VI. 12})$$

- $\frac{\partial(\rho \phi)}{\partial t}$ est le terme instationnaire,
- $\text{div}(\rho \mathbf{V} \phi)$ est le terme de convection,
- $\text{div}(\Gamma \overrightarrow{grad} \phi)$ est le terme de diffusion,

- S_ϕ est le terme source.

Le **Tableau VI. 1** rassemble les grandeurs intervenant dans le bilan général, avec les unités, pour transfert de matière, de chaleur et de quantité de mouvement :

Tableau VI. 1 Grandeurs intervenant dans le bilan général pour les conservations de matière, de chaleur et de quantité de mouvement

	Extensité ϕ	Densité de flux J	Potentiel V	Conductivité k	Capacité C
Transfert de matière (Constituant A)	n_A : nombre de moles de A (mol) m_A : masse de A (kg)	J_A^* : densité de flux molaire ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) J_A : densité de flux massique ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	C_A : concentration molaire ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) ρ_A : concentration massique ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	D_A : coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$1/\rho$ ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)
Transfert de chaleur	H : enthalpie (J)	J : densité de flux de chaleur ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)	T : température (K)	k : conductivité thermique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	C_p : chaleur spécifique massique ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
Transfert de quantité de mouvement (fluide newtonien incompressible)	μ : quantité de mouvement dans la direction x ($\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	τ : contrainte de frottement ($\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$)	u : vitesse dans la direction x ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	μ : viscosité dynamique ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	1

6.1.2. La turbulence

L'écoulement turbulent est un phénomène très important dans le domaine industriel. Dans un écoulement turbulent, les propriétés du fluide et les variables caractéristiques de l'écoulement varient avec le temps avec un champ de vitesse aléatoire oscillant autour d'une valeur moyenne dans l'espace et dans le temps. Le nombre de Reynolds, un rapport de la force d'inertie sur la force de viscosité, est souvent utilisé pour caractériser un écoulement turbulent. La décomposition de Reynolds consiste à représenter chaque valeur scalaire par la somme d'une valeur moyenne et d'une valeur fluctuante. Par exemple, la **Figure VI. 2** représente une composante de la vitesse $u(t)$ qui est exprimée par une composante de vitesse moyenne U et une composante de vitesse fluctuante $u'(t)$:

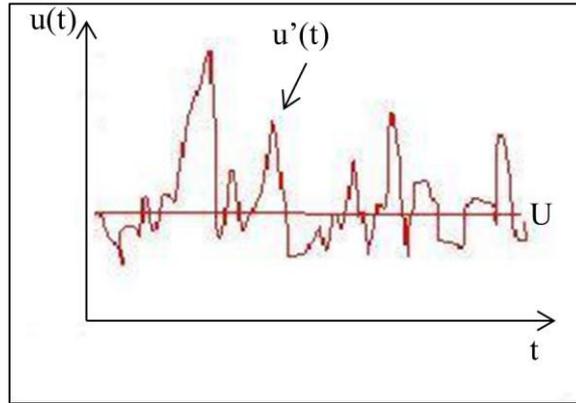


Figure VI. 2 : Exemple de mesure d'une composante de vitesse en un point pour un écoulement turbulent.

$$u(t) = U + u'(t) \quad (\text{Eq.VI. 13})$$

La composante de vitesse moyenne est définie comme :

$$U = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} u(t) dt \quad (\text{Eq.VI. 14})$$

Où Δt est suffisamment grand pour faire apparaître le caractère aléatoire des fluctuations $u'(t)$.

Pour la composante de vitesse fluctuante $u'(t)$, sa valeur moyenne $\overline{u'(t)}$ est définie par:

$$\overline{u'(t)} = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} u'(t) dt = 0 \quad (\text{Eq.VI. 15})$$

Ainsi, la moyenne quadratique des composantes fluctuantes et l'intensité de la turbulence sont respectivement :

$$\sqrt{\overline{u'(t)^2}} = \left[\frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} u'(t)^2 dt \right]^{1/2} \quad (\text{Eq.VI. 16})$$

$$I = \frac{\sqrt{\overline{u'^2} + \overline{v'^2} + \overline{w'^2}}}{U_{\text{référence}}} \quad (\text{Eq.VI. 17})$$

Où I est une valeur qui représente un rapport entre le transfert diffusif et le transfert convectif.

$U_{\text{référence}}$ est une référence de vitesse donnée selon les conditions d'écoulement.

Pour une grandeur extensive ϕ , on peut déterminer les propriétés d'écoulement :

$$\phi(t) = \Phi + \phi'(t) \quad (\text{Eq.VI. 18})$$

$$\Phi = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} \phi(t) dt \quad (\text{Eq.VI. 19})$$

$$\overline{\phi'(t)} = 0 \quad (\text{Eq.VI. 20})$$

$$\sqrt{\overline{\phi'(t)^2}} = \left[\frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} \phi'(t)^2 dt \right]^{1/2} \quad (\text{Eq.VI. 21})$$

Même si les vitesses et les pressions moyennes varient suivant seulement un ou deux directions de l'espace, les fluctuations ont un caractère tridimensionnel. Normalement, l'effet de turbulence influence aussi les propriétés d'écoulement comme la température, la concentration etc. Si on écrit les

équations de Navier-Stokes pour modéliser l'effet de la turbulence avec une moyenne de Reynolds, pour un écoulement incompressible, cela va introduire six inconnues supplémentaires ($\overline{u'^2}, \overline{v'^2}, \overline{w'^2}, \overline{u'v'}, \overline{u'w'}$ et $\overline{v'w'}$) dans les moyennes temporelles des équations de Navier-Stokes qui sont appelées « le tenseur de Reynolds ».

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \text{div}(U\mathbf{U}) = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + v \cdot \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}U}) + \left[-\frac{\partial \overline{u'^2}}{\partial x} - \frac{\partial \overline{u'v'}}{\partial y} - \frac{\partial \overline{u'w'}}{\partial z} \right] \quad (\text{Eq.VI. 22})$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} + \text{div}(V\mathbf{U}) = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + v \cdot \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}V}) + \left[-\frac{\partial \overline{v'u'}}{\partial x} - \frac{\partial \overline{v'^2}}{\partial y} - \frac{\partial \overline{v'w'}}{\partial z} \right] \quad (\text{Eq.VI. 23})$$

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \text{div}(W\mathbf{U}) = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + v \cdot \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}W}) + \left[-\frac{\partial \overline{w'u'}}{\partial x} - \frac{\partial \overline{w'v'}}{\partial y} - \frac{\partial \overline{w'^2}}{\partial z} \right] \quad (\text{Eq.VI. 24})$$

Avec $\mathbf{u} = \mathbf{U} + \mathbf{u}'$, $u = U + u'$, $v = V + v'$, $w = W + w'$, $p = P + p'$ et $\text{div}\mathbf{u} = 0$, $\text{div}\mathbf{U} = 0$.

De plus, quand on écrit une équation de transport moyennée d'un scalaire ϕ sous l'effet de la turbulence, cela va introduire aussi de nouveaux termes pour chaque scalaire. Pour résoudre ces équations, normalement il faudra fermer le système avec une formulation des tenseurs de Reynolds.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \text{div}(\phi\mathbf{U}) = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \text{div}(\Gamma \overrightarrow{\text{grad}\phi}) + \left[-\frac{\partial \overline{u'\phi'}}{\partial x} - \frac{\partial \overline{v'\phi'}}{\partial y} - \frac{\partial \overline{w'\phi'}}{\partial z} \right] \quad (\text{Eq.VI. 25})$$

De nombreux modèles sont proposés pour formuler les tenseurs de Reynolds et les termes de transport turbulent des équations scalaires (température, concentrations ...). Par exemple, les modèles classiques basés sur les équations de Reynolds (modèles de longueur de mélange, modèles de type k- ϵ ou modèles du tenseur de Reynolds) ou les modèles de LES (Large Eddy Simulation).

6.1.3. Le modèle k- ϵ

Parmi tous les modèles de turbulence, le modèle k- ϵ [1] est le plus utilisé dans la littérature ainsi que dans les codes commerciaux tels que FLUENT. Pour un fluide newtonien incompressible, deux équations de transport sont résolues : k (l'énergie cinétique turbulente) et ϵ (la dissipation de la turbulence).

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \text{div}(\rho k\mathbf{U}) = \text{div}\left(\frac{\mu_t}{\sigma_k} \overrightarrow{\text{grad}k}\right) + 2\mu_t E_{ij} \cdot E_{ij} - \rho\epsilon \quad (\text{Eq.VI. 26})$$

$$\frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial t} + \text{div}(\rho\epsilon\mathbf{U}) = \text{div}\left(\frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \overrightarrow{\text{grad}\epsilon}\right) + C_{\epsilon 1} \frac{\epsilon}{k} 2\mu_t E_{ij} \cdot E_{ij} - C_{\epsilon 2} \rho \frac{\epsilon^2}{k} \quad (\text{Eq.VI. 27})$$

Il existe une hypothèse importante dans le modèle k- ϵ (l'isotropie de la turbulence) : le rapport entre le tenseur de Reynolds et les contraintes de cisaillement est le même dans toutes les directions.

$$E_{ij} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right] \quad (\text{Eq.VI. 28})$$

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\epsilon} \quad (\text{Eq.VI. 29})$$

Dans les deux équations empiriques, les constantes obtenues expérimentalement avec l'écoulement d'air et d'eau sont utilisées dans le code FLUENT :

$$C_{\mu} = 0,09, \sigma_k = 1,00, \sigma_{\varepsilon} = 1,30, C_{\varepsilon 1} = 1,44, \text{ et } C_{\varepsilon 2} = 1,92$$

Ce modèle k- ε est très simple à utiliser. Il convient bien à des situations industrielles d'écoulements confinés, et il est bien représenté avec les contraintes de Reynolds. Toutefois, il est plus coûteux en temps calcul que d'autres modèles. Il représente moins bien les écoulements non confinés et ne décrit pas les effets de courbure des lignes de courant sur la turbulence ainsi que les turbulences anisotropes.

Des modèles modifiés permettent d'améliorer le modèle k- ε :

- Le modèle RNG k- ε [2]. Les paramètres de ce modèle sont établis théoriquement en utilisant des méthodes statistiques rigoureuses. Les termes sont aussi ajustés pour le cas de faibles nombres de Reynolds. Un autre effet de petit tourbillon sur la turbulence est ajouté.
- Le modèle V2F k- ε . Deux équations supplémentaires de v^2 et f sont ajoutées qui représentent respectivement l'échelle de vitesse fluctuante et la vitesse de production de la turbulence divisée par k qui tient compte de l'anisotropie en proche paroi.
- Le modèle k- ω . La vitesse de dissipation spécifique ω appliquée est égale à ε/k .

6.2. Création du maillage

La géométrie et le maillage des mélangeurs et réacteurs sont réalisés à l'aide du logiciel ANSYS Gambit 2.4.6. Dans notre cas, on considère que la nucléation est réalisée dans le mélangeur rapide. Ainsi la modélisation du mélangeur rapide devient un sujet de développement très important. En général, les résultats obtenus dépendent beaucoup de la qualité des géométries et des maillages réalisés. La procédure de modélisation par CFD est schématisée dans la **Figure VI. 3** :

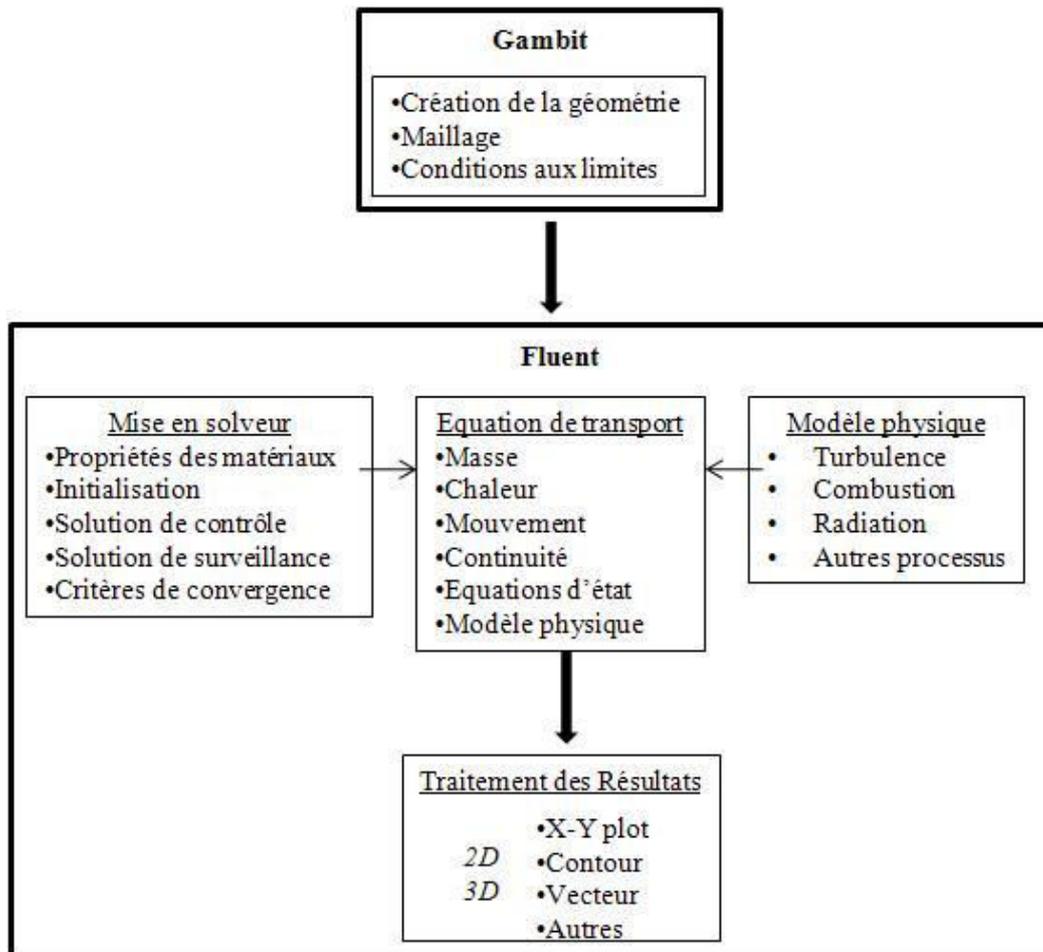


Figure VI. 3 : Schéma de modélisation à l'aide d'un logiciel de CFD (Gambit et Fluent)

La **Figure VI. 4** montre les maillages 3D réalisés pour les mélangeurs en configuration Hartridge-Roughton et T. le maillage développé au volume de contact entre les tubes d'entrée et le tube de mélange est beaucoup plus fin que dans les autres zones du mélangeur, car un mélange intense est réalisé dans cette zone. 117 999 éléments de maillage sont retenus pour le mélangeur HR112 avec 300 mm de longueur de tube de mélange et le coefficient de déformation géométrique est inférieur à 0,8 pour 99,98% des mailles. 104 507 éléments de maillage sont retenus pour le mélangeur T112 avec 300 mm de longueur de tube de mélange et le coefficient de déformation géométrique est inférieur à 0.8 pour 99,99% des mailles. Le maillage des tubes d'entrée et de sortie est réalisé avec des hexaèdres et des prismes, tandis que le maillage des zones de transition est réalisé avec des tétraèdres. Les zones proches paroi sont résolues avec les couches limites.

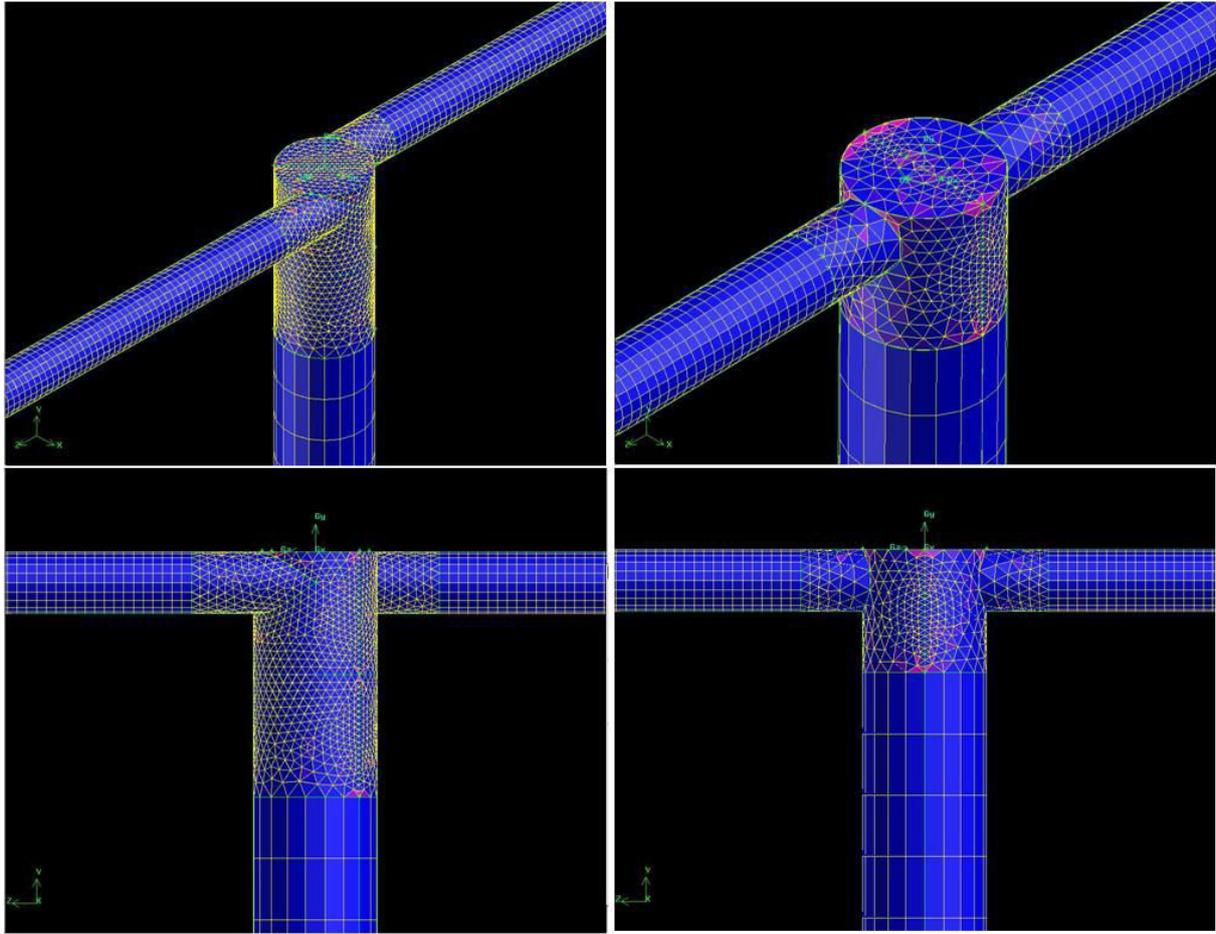


Figure VI. 4 : Maillages du mélangeur en configuration Hartridge-Roughton (gauche) et T (droite)

Pour les mélangeurs HR112 et T112, la simulation pour différents débits d'alimentation de 250 mL/min, 500 mL/min, 750 mL/min et 1000mL/min est réalisée. En raison d'un ratio de longueur 3D très grand, deux angles de vue différents sont choisis pour mieux présenter les résultats de mélange dans les deux mélangeurs (**Figure VI. 5**). Une face A qui coupe le tube d'entrée à mi-hauteur et une face B coupe le tube de mélange à mi-surface de coordonnées YZ le long du tube de mélange. Les résultats de champs de pression et de vitesse sont présentés sur les deux faces A et B.

6.3. Simulation des mélangeurs

La simulation numérique est réalisée par ANSYS Fluent 12.0 en utilisant une méthode de RANS (Reynolds Averaged Navier Stokes). Le modèle de turbulence « k-ε réalisable » [3] est choisi pour fermer les équations de RANS. Par rapport au modèle k-ε standard, l'équation de la viscosité de turbulence est la même, mais dans le modèle « k-ε réalisable », C_μ n'est plus constant. C_μ devient une fonction du stress moyen et de la vitesse de rotation. Ce modèle a été largement validé pour une large gamme de débit avec une rotation de flux. Ce modèle est plus sensible que le modèle k-ε standard. Le couplage entre la vitesse et la pression est réalisé en utilisant un modèle SIMPLE. Les **Figure VI. 6** à

Figure VI. 13 montrent les champs de vitesse et de pression pour les deux types de mélangeurs avec différents débits d'alimentation et les deux angles de vue définis précédemment.

La **Figure VI. 6** et la **Figure VI. 7** montrent les champs de pression dans le mélangeur HR112 à différents débits d'alimentation de 250 mL/min à 1000mL/min sur les surfaces A et B. Les pressions dans le mélangeur diminuent le long de l'axe des tubes de mélangeur. Toutefois, dans la zone de mélange, il existe des zones de pression supérieure en raison du contact et de la compression des deux écoulements. Dans les quatre cas, les pressions restent dans l'ensemble de l'ordre de 10^5 Pascals. Un phénomène de cavitation est bien observé au centre de la zone de mélange.

La **Figure VI. 8** et la **Figure VI. 9** montrent les champs de vitesse dans le mélangeur HR112 à différents débits d'alimentation de 250 mL/min à 1000mL/min sur les surfaces A et B. Les vitesses dans le mélangeur diminuent le long de l'axe des tubes d'entrée et des tubes de sortie. Toutefois, dans la zone de mélange, il existe aussi des zones de vitesse augmentée.

La **Figure VI. 10** et la **Figure VI. 11** montrent les champs de pression dans le mélangeur T112 à différents débits d'alimentation de 250 mL/min à 1000mL/min sur les surfaces A et B. Par rapport au mélangeur HR112, la pression diminue beaucoup plus vite. Les zones de pression négative deviennent très importantes dans ce cas.

La **Figure VI. 12** et la **Figure VI. 13** montrent les champs de vitesse dans le mélangeur T112 à différents débits d'alimentation de 250 mL/min à 1000mL/min sur les surfaces A et B. Les vitesses diminuent beaucoup plus vite que dans le cas du mélangeur HR112. Il existe des zones de recirculation à l'entrée du tube de mélange.

La **Figure VI. 14** montre les traces d'éléments de fluide dans les mélangeurs HR112 et T112. Les figures montrent bien les différents mécanismes des deux types de mélangeur. Dans le cas du mélangeur en configuration Hartridge-Roughton, le mélange résulte d'écoulements tangentiels, tandis qu'un mélange d'écoulements opposés est réalisé dans le cas du mélangeur en configuration T. De plus, dans le cas du mélangeur en configuration T, des zones de pression négative et des zones de recirculation sont clairement observées. Dans ces zones, les transferts de matière et chaleur sont différents de ce qui se passe dans d'autres zones. La perte de charge dans le cas du mélangeur en configuration T est donc beaucoup élevée que dans le cas du mélangeur en configuration Hartridge-Roughton.

La **Figure VI. 15** montre les champs de pression et de vitesse pour le mélangeur HR224 à un débit de 1000 mL/min. Par rapport au mélangeur HR112 avec le même débit d'alimentation, la vitesse et la pression dans le mélangeur s'avèrent être beaucoup plus petites.

La **Figure VI. 16** montre les champs de pression et de vitesse pour le mélangeur T224 à un débit de 1000 mL/min. Par rapport au mélangeur T112 avec le même débit d'alimentation, la vitesse et la pression dans le mélangeur s'avèrent être beaucoup plus petites.

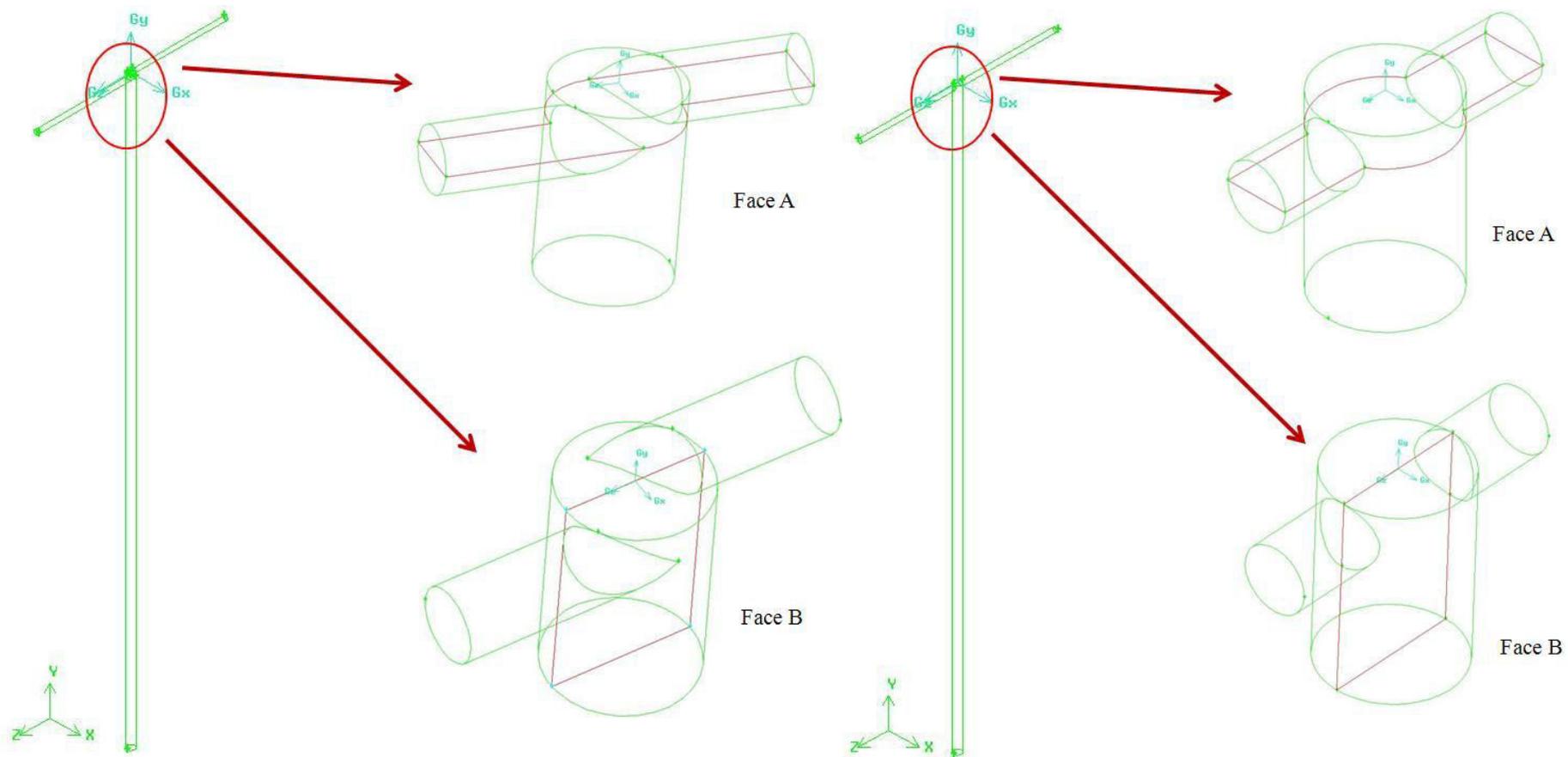


Figure VI. 5 : Faces A et B utilisées pour caractériser le champ de vitesse et le champ de pression dans les mélangeurs

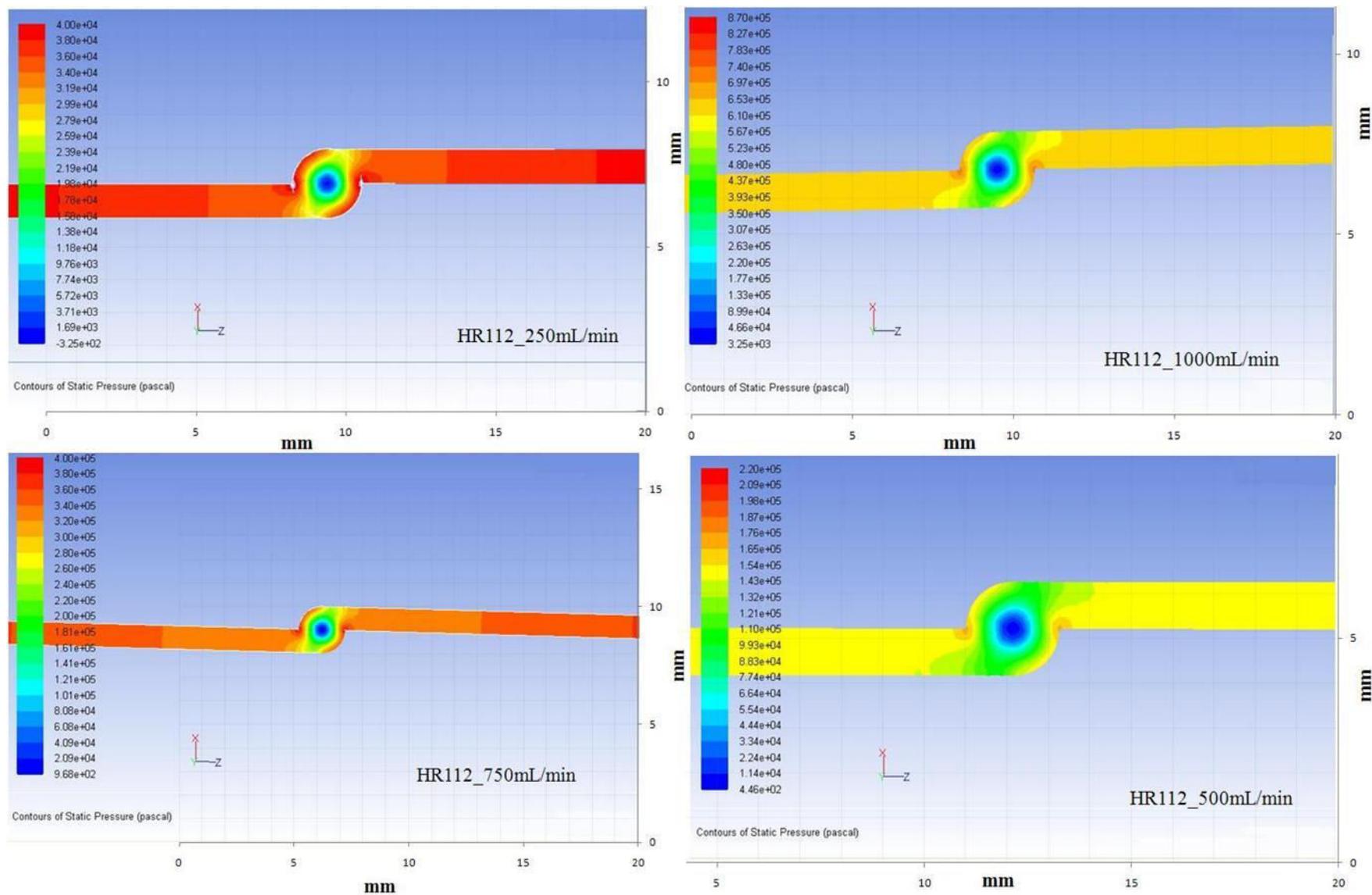


Figure VI. 6 : Champs de pression pour le mélangeur HR112 à différents débits d'alimentation (surface A)

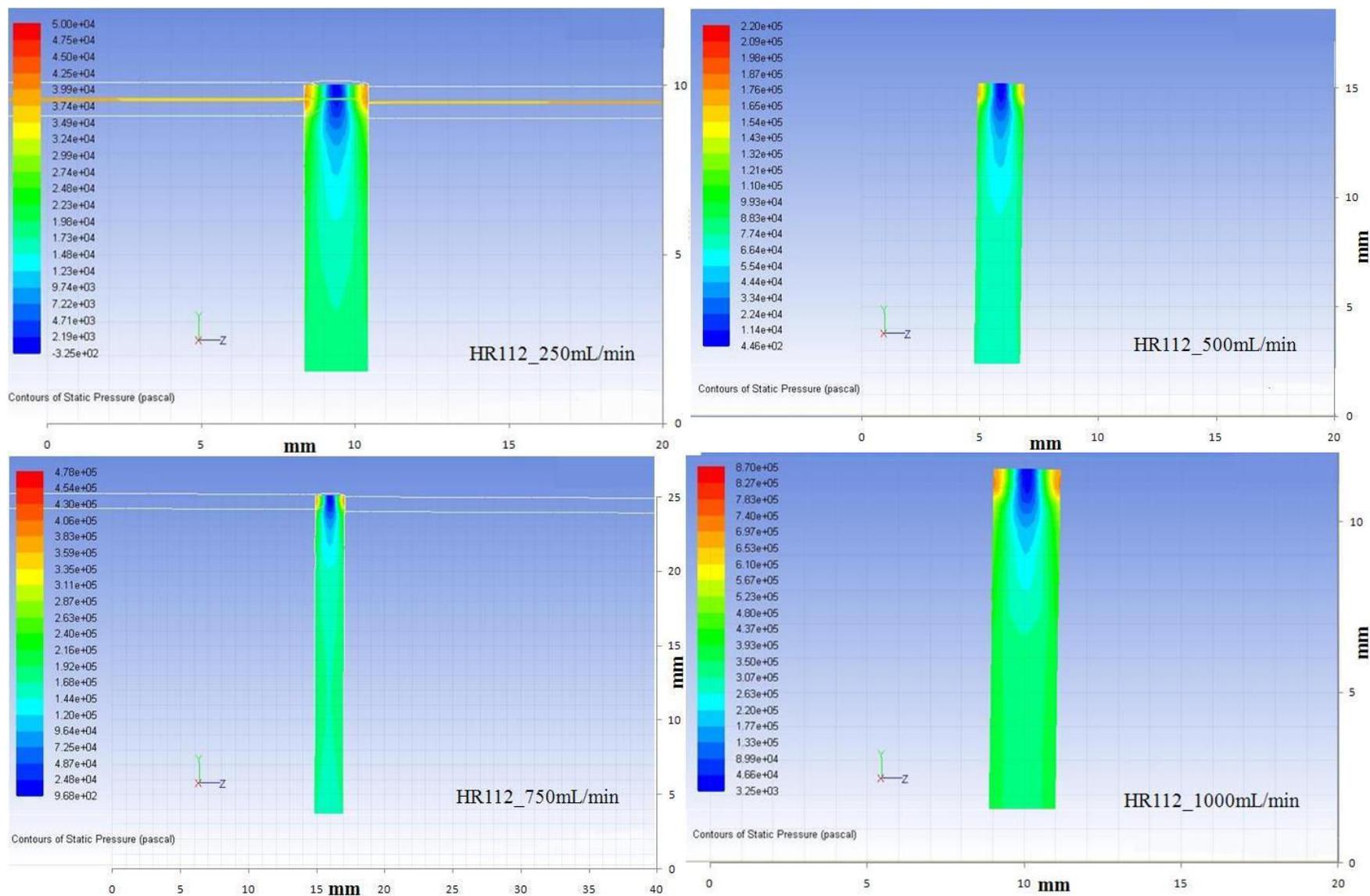


Figure VI. 7 : Champs de pression pour le mélangeur HR112 à différents débits d'alimentation (surface B)

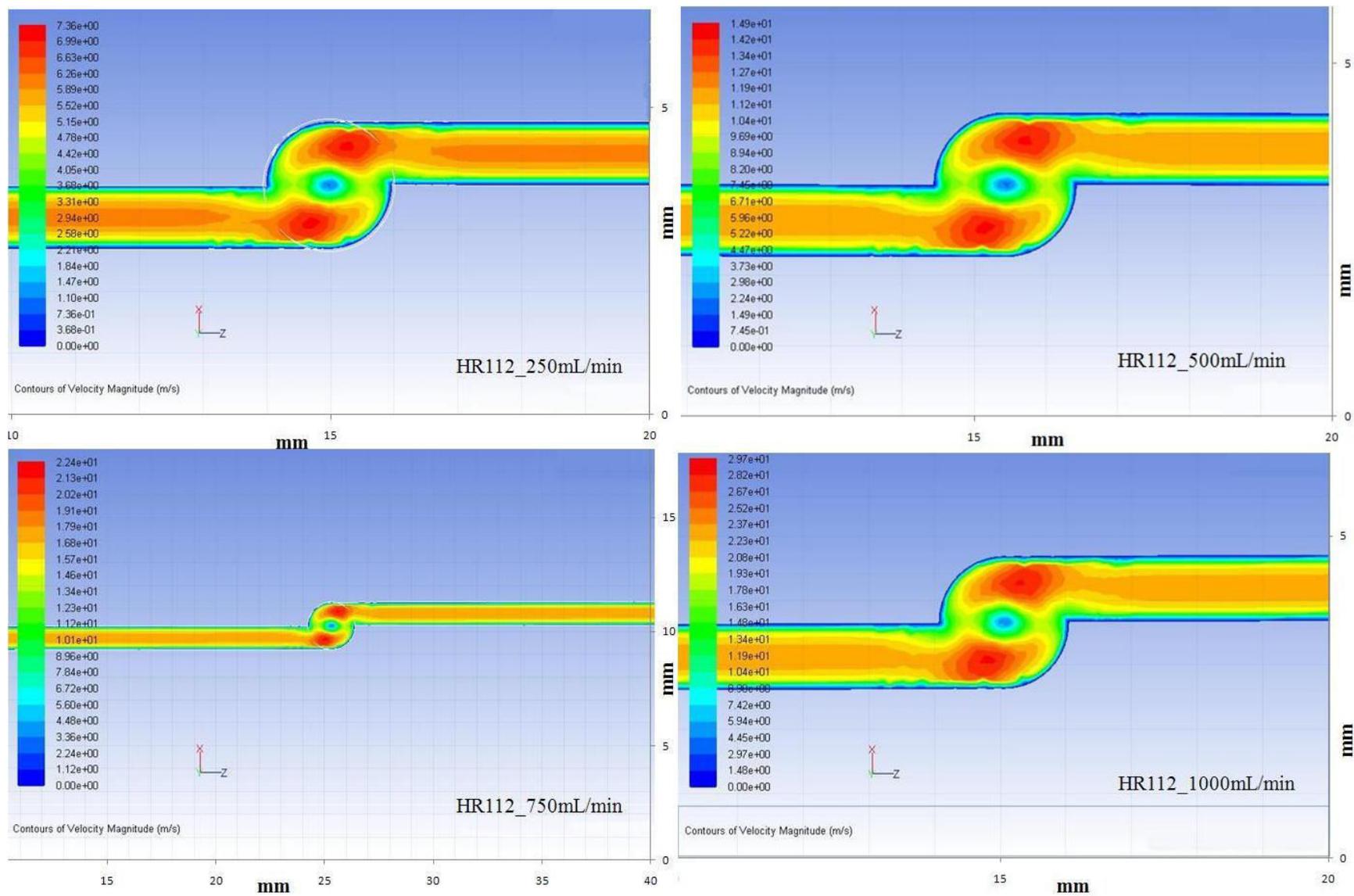


Figure VI. 8 : Champs de vitesse pour le mélangeur HR112 à différents débits d'alimentation (surface A)

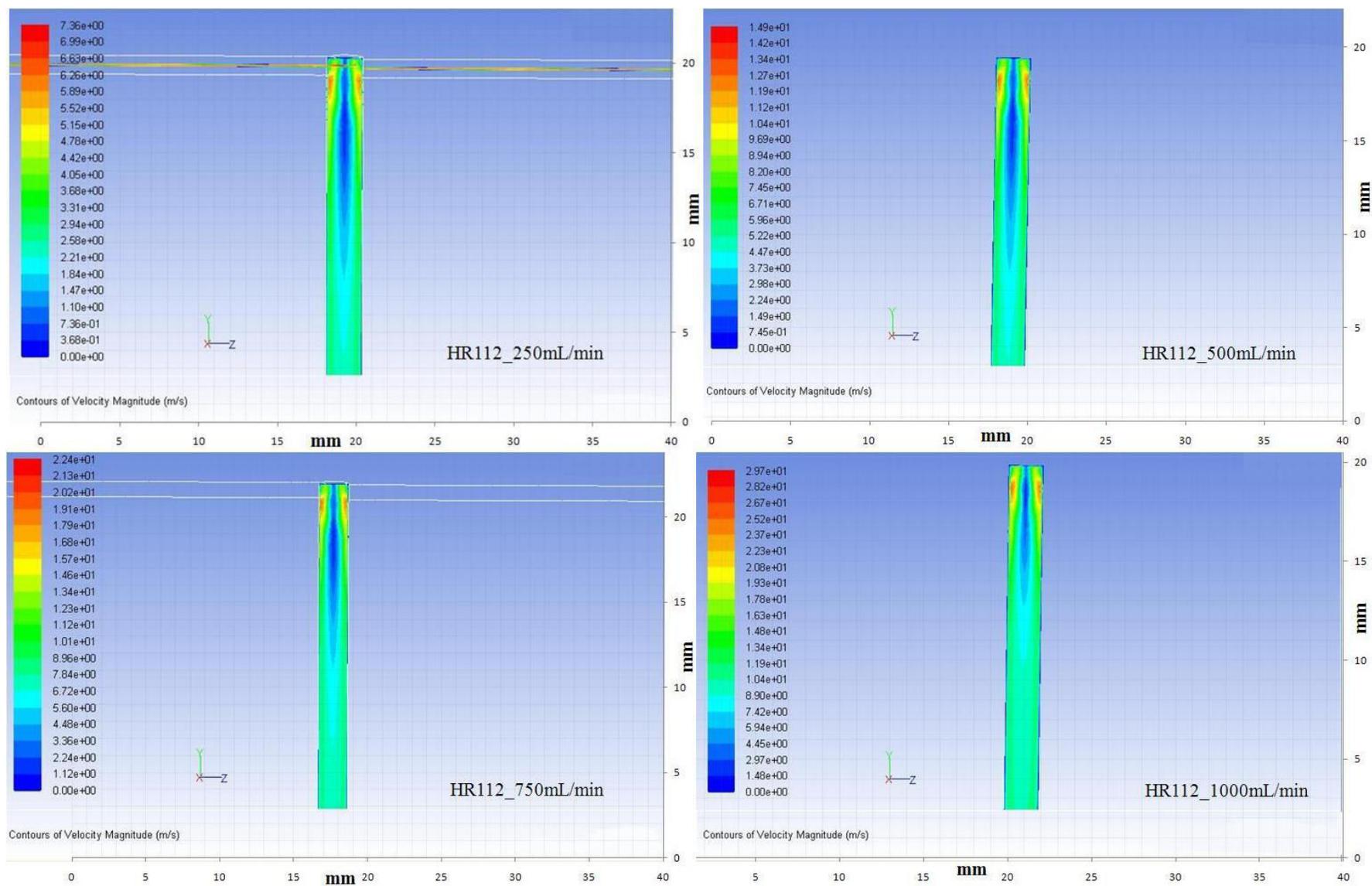


Figure VI. 9 : Champs de vitesse pour le mélangeur HR112 à différents débits d'alimentation (surface B)

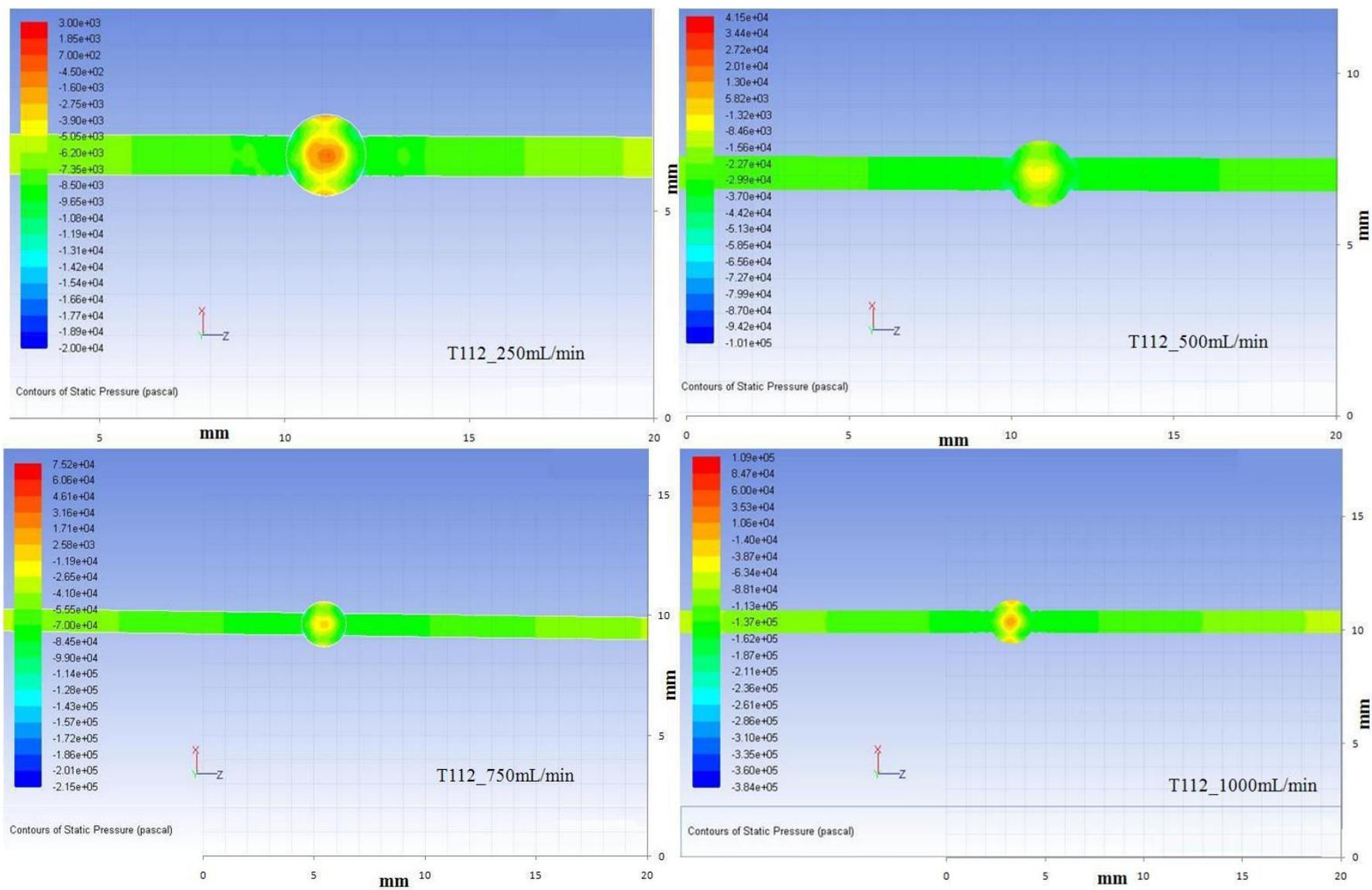


Figure VI. 10 : Les champs de pression pour le mélangeur T112 à différents débits d'alimentation (surface A)

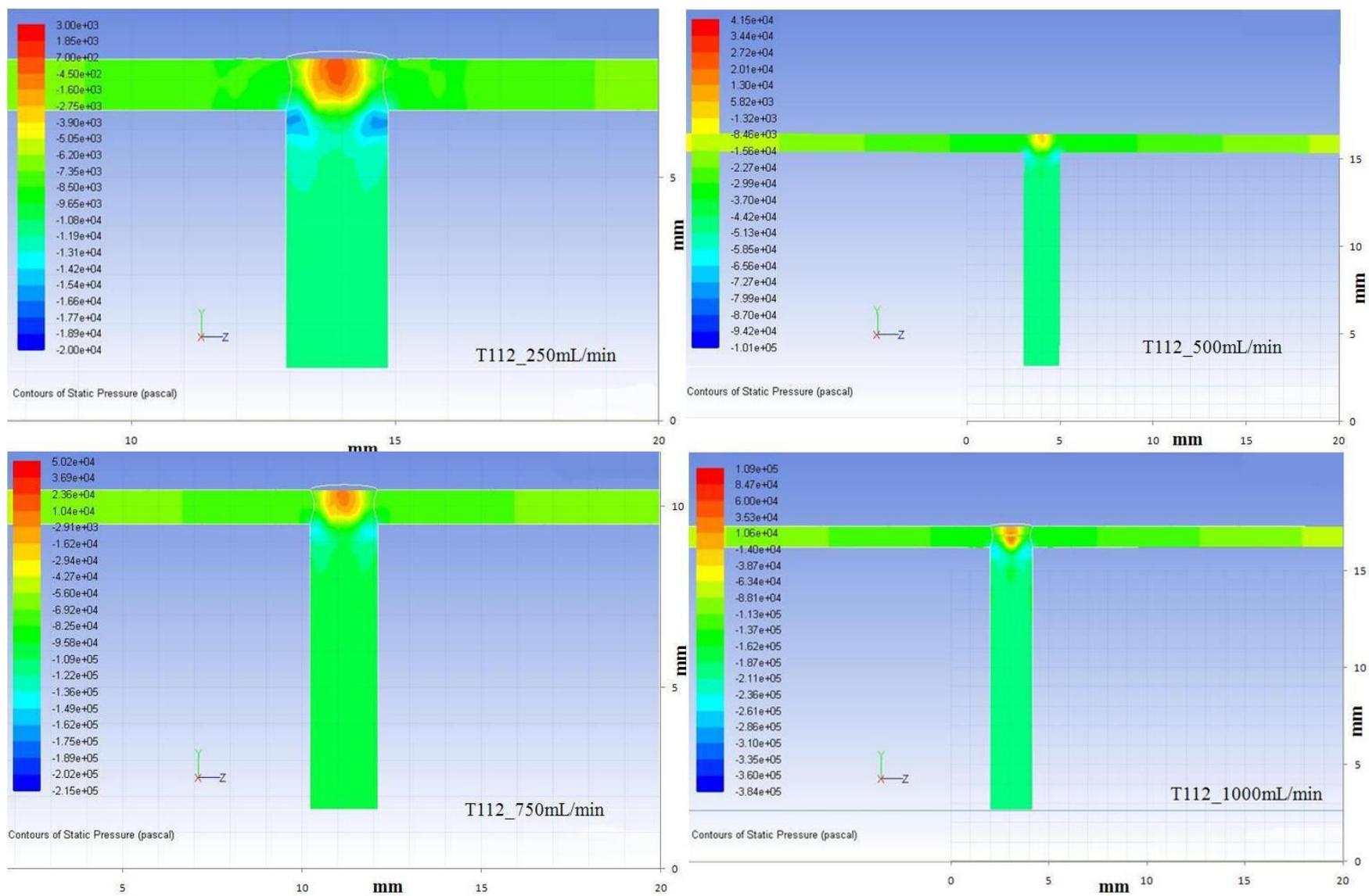


Figure VI. 11 : Champs de pression pour le mélangeur T112 à différents débits d'alimentation (surface B)

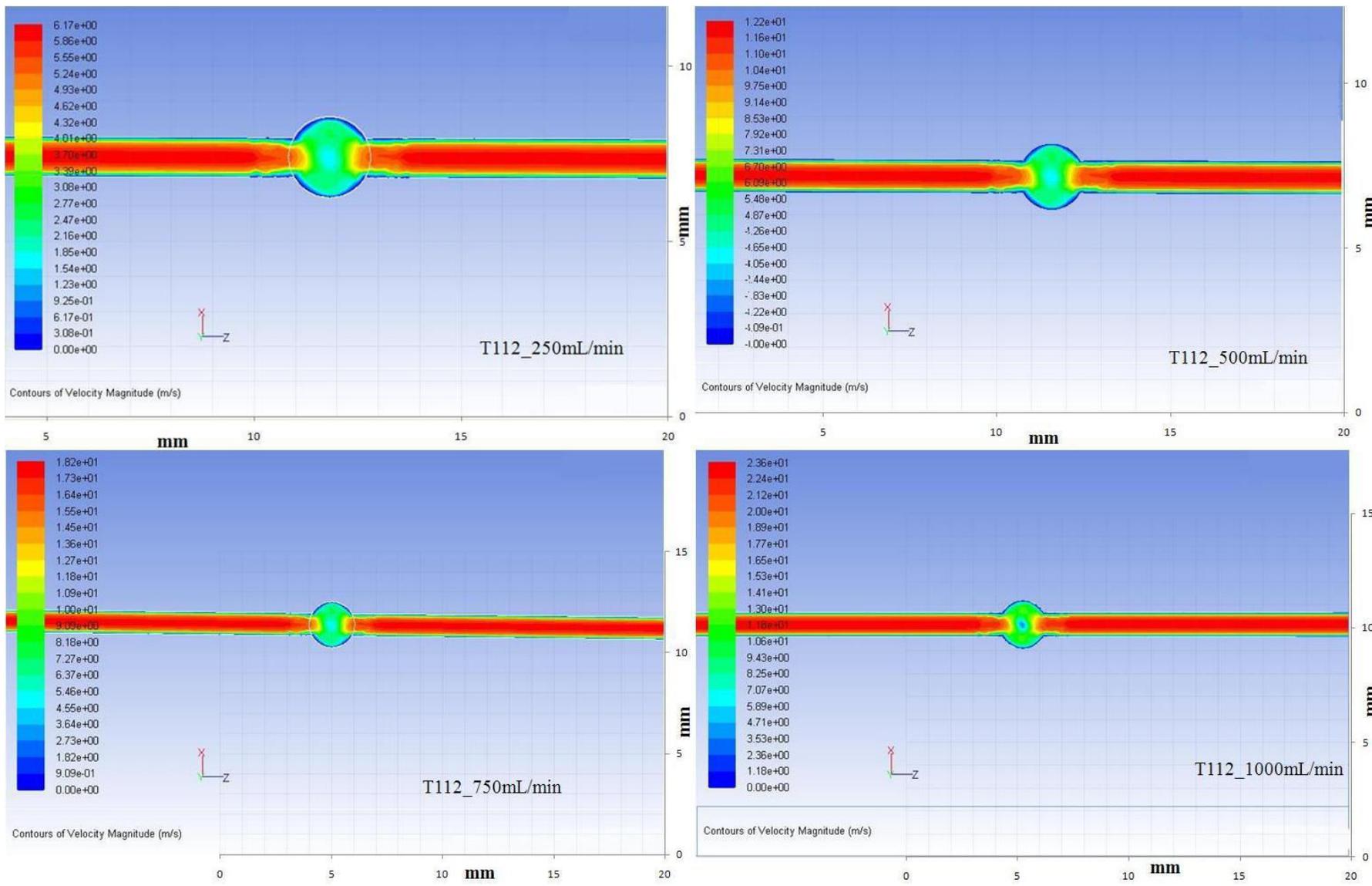


Figure VI. 12 : Champs de vitesse pour le mélangeur T112 à différents débits d'alimentation (surface A)

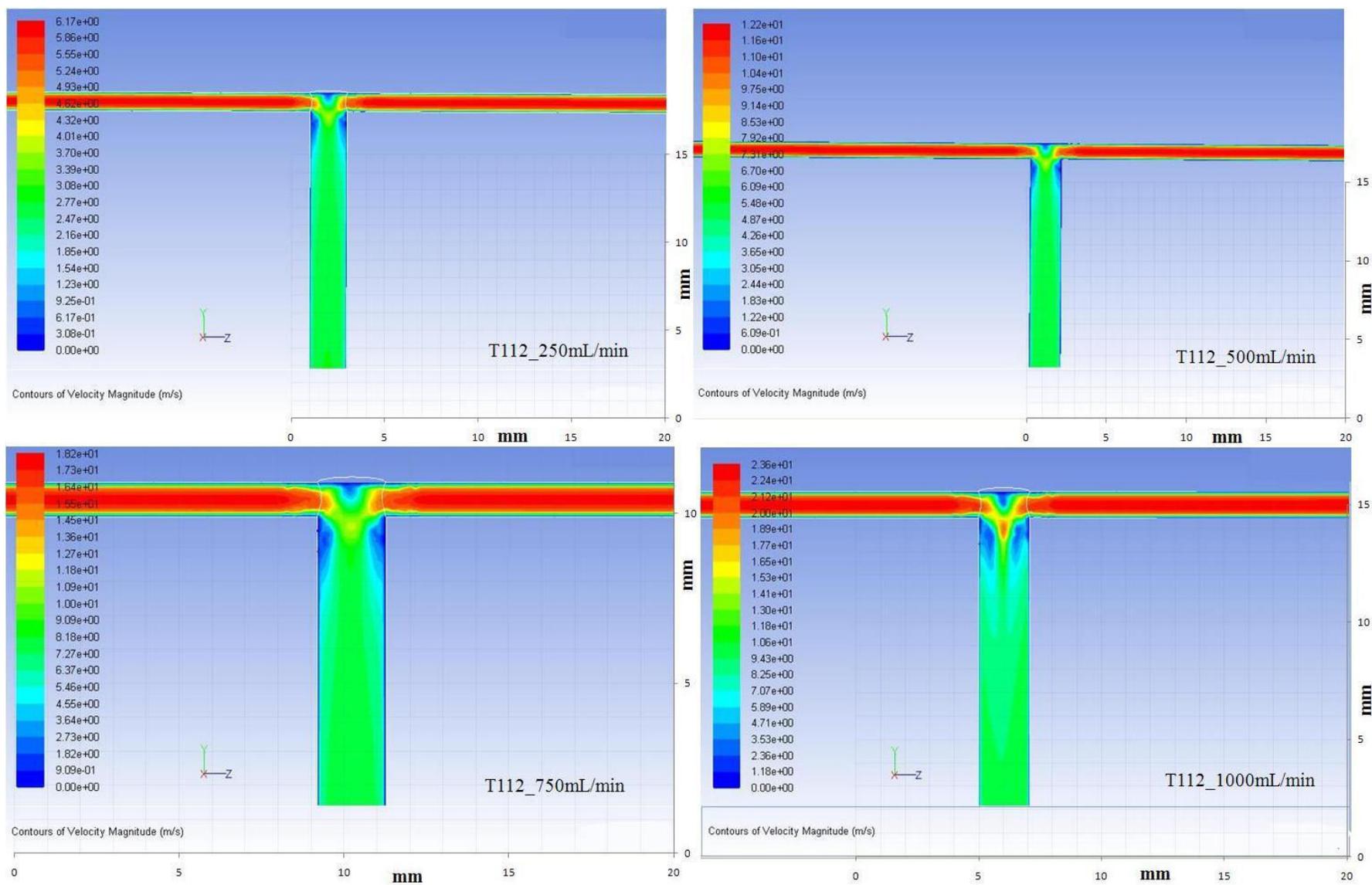
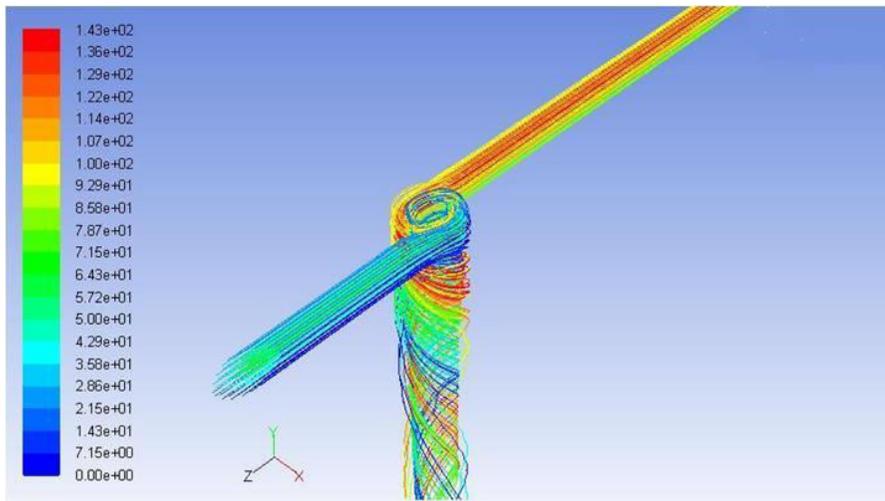
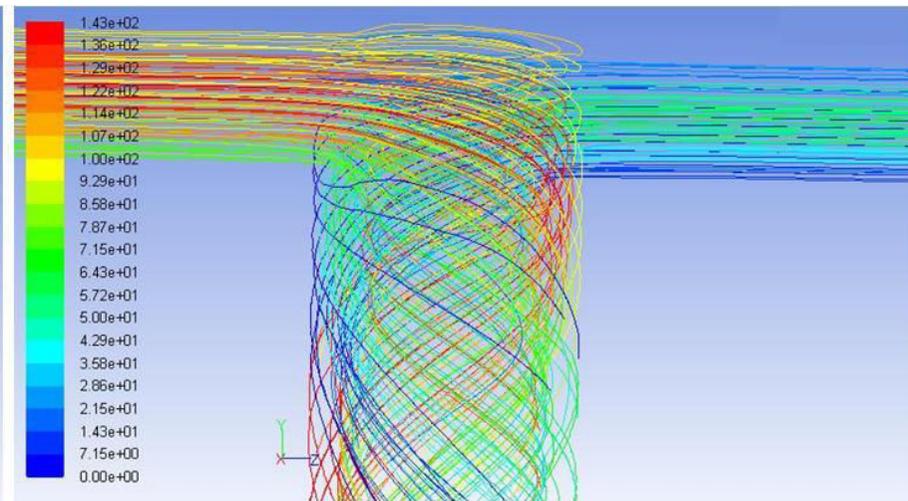


Figure VI. 13 : Champs de vitesse pour le mélangeur T112 à différents débits d'alimentation (surface B)



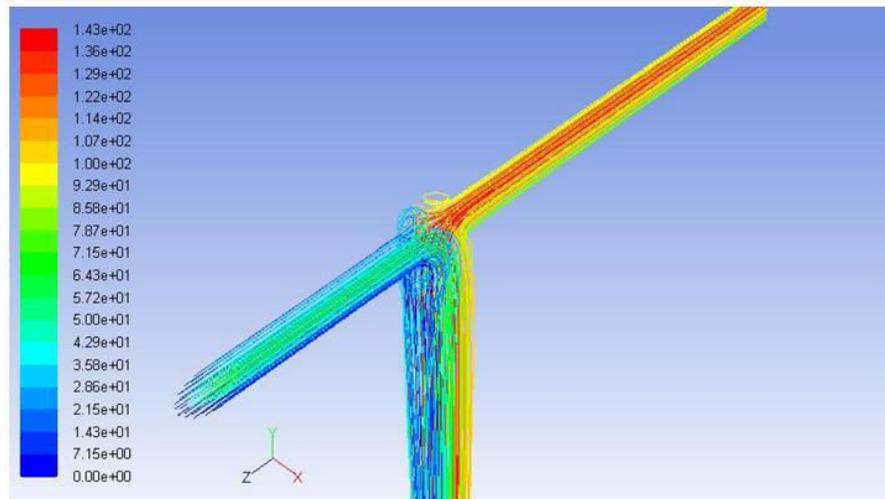
Pathlines Colored by Particle ID

HR12



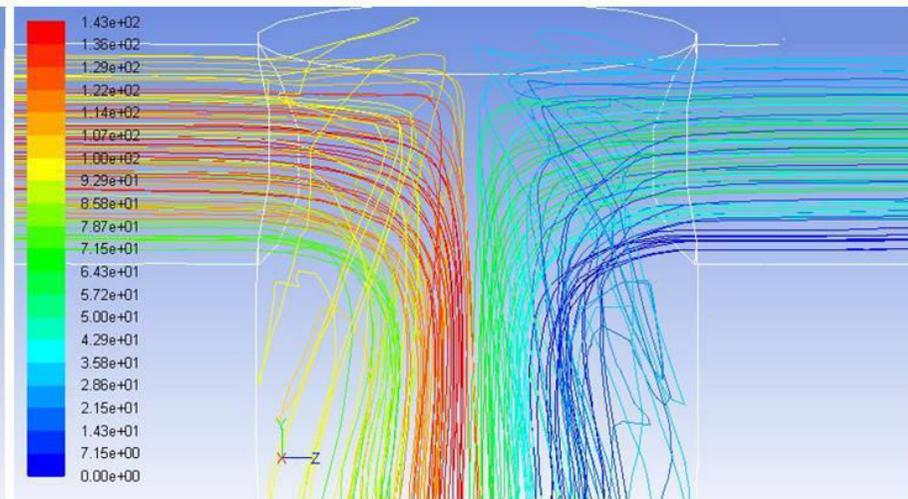
Pathlines Colored by Particle ID

HR12



Pathlines Colored by Particle ID

T112



Pathlines Colored by Particle ID

T112

Figure VI. 14 : les traces d'écoulement dans les deux mélangeurs HR112 (photos supérieures) et T112 (photos inférieures)

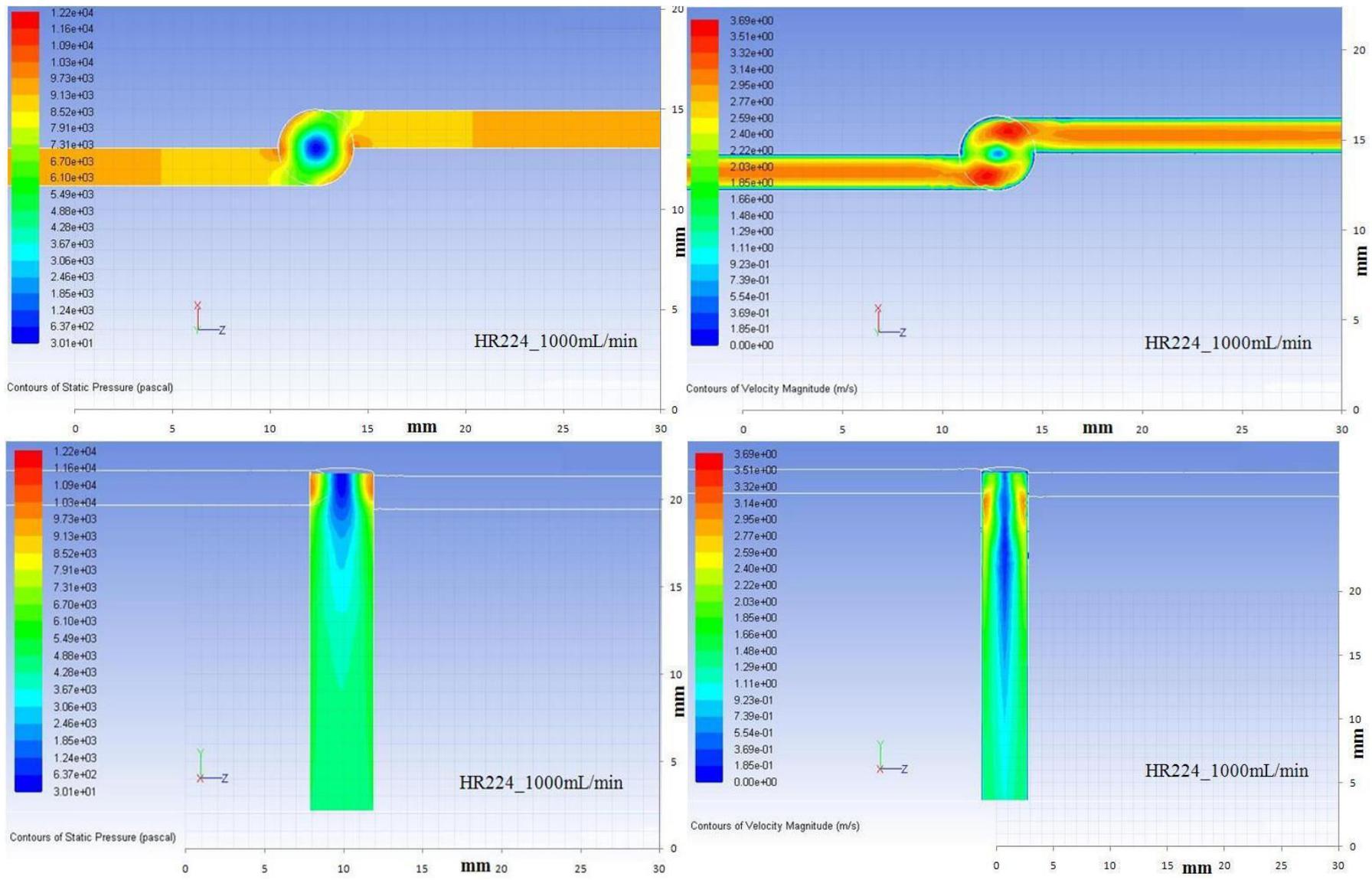


Figure VI. 15 : Champs de pression (gauche) et de vitesse (droite) pour le mélangeur HR224 à un débit de 1000 mL/min (surfaces A et B)

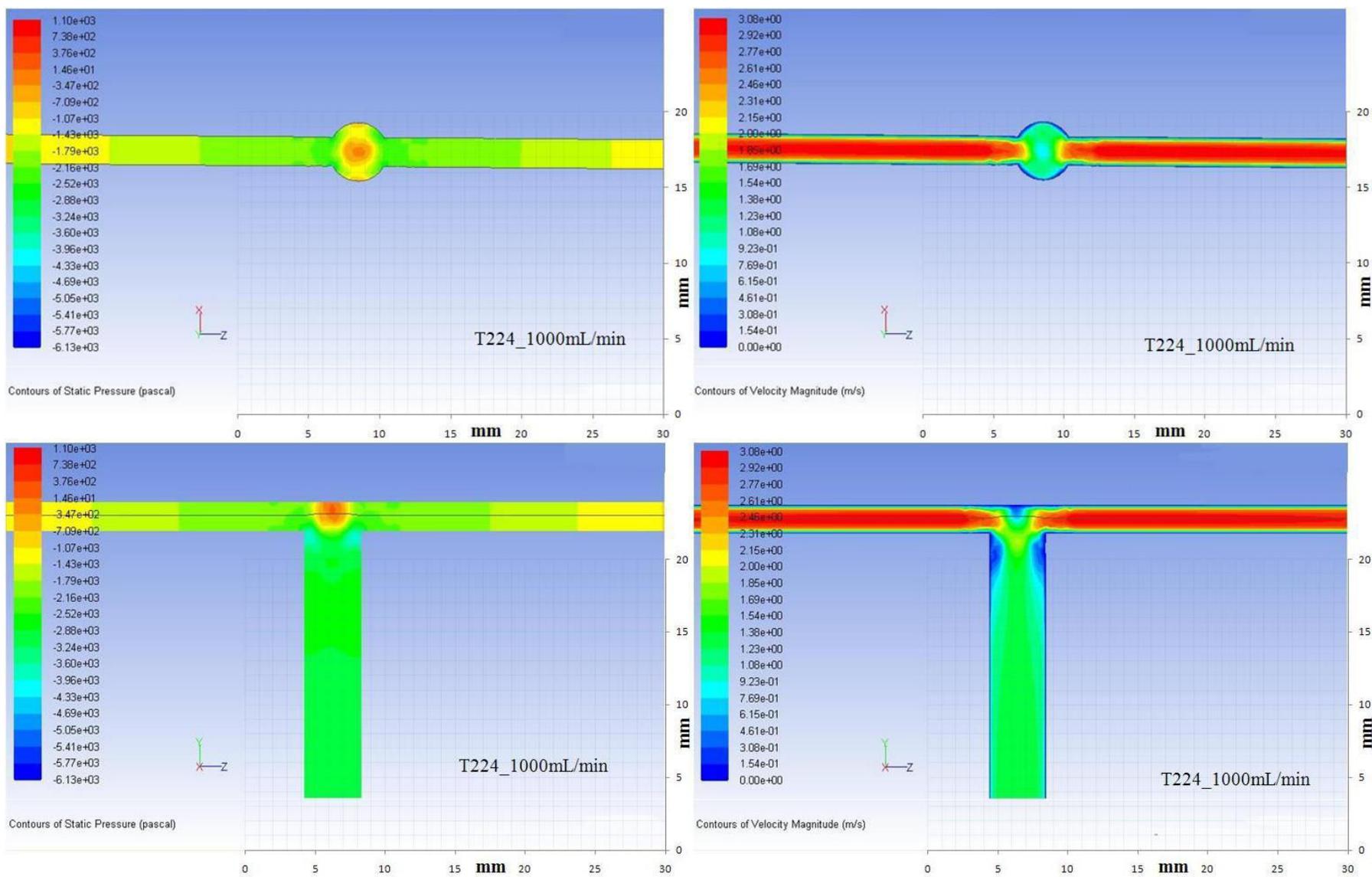


Figure VI. 16 : Champs de pression (gauche) et de vitesse (droite) pour le mélangeur T224 à un débit de 1000 mL/min (surfaces A et B)

6.4. Résumé du chapitre VI

Dans ce chapitre, la modélisation par CFD est réalisée pour des mélangeurs rapides en configuration Hartridge-Roughton et en configuration T. Les informations sur les champs de pression et de vitesse sont observées. Les différents mécanismes de mélange pour les deux types de mélangeurs sont observés. Le mélangeur en configuration Hartridge-Roughton donne une perte de charge plus faible que le mélangeur en configuration T. Dans le cas du mélangeur en configuration T, plus le débit est grand, plus les zones de recirculation sont importantes et plus la perte de vitesse et de pression est importante. Ainsi la qualité de mélange dans la configuration T augmente avec un sacrifice de l'énergie.

Globalement, le mélangeur en configuration Hartridge-Roughton est plus performant que le mélangeur en configuration T. Ce point est fondamental en précipitation, et notamment pour la mise en œuvre du mécanisme de nucléation. On observe effectivement des tailles de cristallites plus faibles pour le mélangeur HR112 qui est aussi le mélangeur le plus performant.

La suite de l'étude par CFD est d'introduire les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline. Malheureusement, les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline de la magnétite ne sont pas connues, donc notre étude est interrompue au stade de la quantification hydrodynamique. Malgré cela, ce travail ouvre une perspective très intéressante pour la continuation de l'étude quand les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline seront connues.

Références bibliographiques

1. Launder B. E., S.D.B., *Lectures in mathematical models of turbulence*. 1972, London, New York: Academic Press.
2. Choudhury., D., *Introduction to the Renormalization Group Method and Turbulence Modeling.*, F.I.T.M. TM-107, Editor. 1993.
3. Shih, T.-H., Liou, William W., Shabbir, Aamir, Yang, Zhigang, Zhu, Jiang, *A new k-[epsilon] eddy viscosity model for high reynolds number turbulent flows*. *Computers & Fluids*, 1995. **24**(3): p. 227-238.

Conclusions générales et Perspectives

Conclusions générales et Perspectives

Cette étude a été consacrée à l'élaboration de nanoparticules de magnétite par un procédé de précipitation. Le potentiel d'adsorption des ions Pb^{2+} sur les nanoparticules de magnétite obtenues a été étudié pour des applications en Génie de l'Environnement.

Dans un premier temps, un procédé de précipitation des nanoparticules de magnétite dans un réacteur standard agité de 2,5L en utilisant des mélangeurs rapides a été conçu. Une étude expérimentale détaillée a permis d'étudier l'influence des paramètres opératoires du procédé et de déterminer les conditions opératoires optimales de synthèse. Elle démontre que la qualité des nanoparticules de magnétite précipitées est influencée non seulement par la méthode chimique choisie, mais aussi par le mode et les paramètres opératoires du procédé.

- Par rapport à un procédé sans mélangeur ou sans recirculation, les nanoparticules fabriquées sont de meilleure qualité par un procédé avec recirculation en utilisant un mélangeur rapide.
- Un mélangeur rapide en configuration Hartridge-Roughton de petite dimension s'avère être le mélangeur le plus performant pour résoudre les problèmes d'effet de micromélange lors de la précipitation des nanoparticules de magnétite.
- Un débit d'alimentation de 1000 mL/min assure un mélange intensif, qui permet de viser une sursaturation très élevée et donc de précipiter des particules de magnétite de quelques nanomètres seulement en taille. Ce débit permet aussi de viser une production beaucoup plus importante que par la méthode classique d'alimentation « goutte-à-goutte ».
- En revanche, l'influence de la vitesse d'agitation sur les propriétés des agglomérats et des nanoparticules n'est pas notable dans ce procédé de précipitation.

Ensuite, l'adsorption des ions Pb^{2+} est réalisée pour déterminer la possibilité de traiter des effluents liquides chargés en métaux lourds avec des nanoparticules de magnétite précipitées (celles obtenues dans l'étude présente).

- La capacité maximale d'adsorption des ions Pb^{2+} est déterminée pour chaque cas étudié, car l'effet de compétition des anions jouent un rôle important dans le processus d'adsorption.
- Quand la valeur du pH est supérieure au PZC, les nanoparticules de magnétite sont chargées négativement, ce phénomène va favoriser l'adsorption des ions Pb^{2+} sur la magnétite. Si la valeur du pH devient assez élevée, dans ce cas, l'effet de compétition des autres cations va défavoriser l'adsorption des ions Pb^{2+} sur les nanoparticules de magnétite.
- L'adsorption avec différentes qualités d'eau atteste que l'effet de compétition entre les cations présents joue un rôle important. Plus la concentration en Pb^{2+} à éliminer est faible, moins l'influence de l'effet de compétition est sensible.

Après, des nanoparticules de magnétite avec une couche de chaînes moléculaires sont préparées dans les meilleures conditions opératoires observées en utilisant une base organique $N(CH_3)_4OH$. Cela donne des informations basiques pour les nouvelles recherches sur les fabrications de nanoparticules « cœur-couronne » avec différents polymères amphiphiles. Des nanoparticules monodispersées sont préparées avec la base organique. Pour des conditions opératoires identiques, la taille moyenne des particules obtenues avec $N(CH_3)_4OH$ est un peu plus importante qu'en utilisant une solution de NaOH en raison de la présence des chaînes $N(CH_3)^+$.

Enfin, une modélisation des mélangeurs rapides en configurations T et Hartridge-Roughton est réalisée pour obtenir des informations sur l'hydrodynamique du mélangeur. Les mailles sont conçues pour les deux types de mélangeurs de différentes dimensions.

- Un comportement fondamentalement différent est observé entre le mélangeur en configuration T et celui en configuration Hartridge-Roughton. Dans le cas du mélangeur en configuration Hartridge-Roughton, le mélange se fait par la génération d'écoulements tourbillonnaires qui accroissent les surfaces d'échange entre les deux fluides au sein de la zone de mélange et qui favorisent aussi le mélange par diffusion. Par contre, dans le cas du mélangeur en configuration T, le mélange est fait par l'impact des deux écoulements, puis les écoulements sont divisés en plusieurs parties afin d'augmenter l'effet de la diffusion et les surfaces d'échange.
- La perte de charge du mélangeur en configuration T est plus élevée que celle du mélangeur en configuration Hartridge-Roughton.

Dans la poursuite de cette étude, il subsiste encore quelques autres points intéressants à étudier :

- Si la demande en magnétite est très grande, le procédé que nous avons proposé peut facilement être transformé en procédé continu moyennant quelques modifications.
- D'autres ions métalliques lourds ou un effluent industriel peuvent être utilisés pour déterminer les capacités d'adsorption de la magnétite. Une condition plus basique que dans le cas du PZC peut être utilisée pour traiter les cations dans la solution. En revanche, une condition plus acide que dans le cas du PZC peut être utilisée pour traiter les anions dans la solution.
- Les nanoparticules de magnétite peuvent être utilisées pour préparer des nanoparticules « cœur-couronne », soit par adsorption physique de polymères amphiphiles, soit directement par précipitation avec d'autres bases organiques.
- La simulation de la précipitation des nanoparticules de magnétite par CFD peut être envisagée, mais elle demande au préalable la détermination des cinétiques de nucléation et de croissance.

Nomenclature

Nomenclature

a	activité réelle d'un soluté	mol L^{-1}
$a_{A,e}$	activité de l'espèce ionisée A à l'équilibre	mol L^{-1}
$a_{B,e}$	activité de l'espèce ionisée B à l'équilibre	mol L^{-1}
a_e	activité du soluté à l'équilibre	mol L^{-1}
a_s	surface spécifique	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
A_c	surface externe du cristal	m^2
$A_{hét}$	constante cinétique de la vitesse de nucléation hétérogène	$\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$
A_{hom}	constante cinétique de la vitesse de nucléation homogène	$\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$
A_n	surface de l'embryon	m^2
$B_{hét}$	constante cinétique de la vitesse de nucléation hétérogène	-
B_{hom}	constante cinétique de la vitesse de nucléation homogène	-
$C_{A,e}$	concentration de l'espèce ionisée A à l'équilibre	mol L^{-1}
$C_{B,e}$	concentration de l'espèce ionisée B à l'équilibre	mol L^{-1}
C_c	concentration des cristaux dans la suspension	g L^{-1}
$C_{cristaux}$	concentration molaire de la substance	mol L^{-1}
C_e	concentration de la substance en solution à l'équilibre	mol L^{-1}
$C_e(L_p)$	solubilité des particules de taille L_p	mol m^3
$C_{e,\infty}$	solubilité des particules de taille infinie	mol m^3
C_i	concentration de l'espèce ionisée A	mol L^{-1}
C_f	concentration en ions Pb^{2+} à l'équilibre	mol L^{-1}
C_p	chaleur spécifique massique	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
C_{Pb}	concentration initiale en ions Pb^{2+}	mol L^{-1}
$C_{\varepsilon 1}$	constante empirique du modèle k- ε	-
$C_{\varepsilon 2}$	constante empirique du modèle k- ε	-
C_μ	constante empirique du modèle k- ε	-
d_n	diamètre approché de nucléi	m
d_p	diamètre moyen des pores	m
D	coefficient de diffusion	m^2s^{-1}
D	diamètre de l'agitateur	m
Da	nombre de Damköhler	-
D_c	taille critique du monodomaine	m
D_A	coefficient de diffusion	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
E_f	énergie du niveau de Fermi	V
$f(\theta)$	fonction de l'angle de mouillage	-

g	ordre cinétique de croissance	-
$g(L_i)$	distribution normée de la taille des particules en volume	μm^{-1}
G	vitesse linéaire de croissance cristalline	m s^{-1}
ΔG	excès de l'énergie libre	J
ΔG_{cr}	excès de l'énergie libre critique	J
$\Delta G_{hét}$	excès de l'énergie libre critique de nucléation hétérogène	J
ΔG_{homo}	excès de l'énergie libre critique de nucléation homogène	J
ΔG_S	excès de l'énergie libre par unité de surface	J m^{-2}
ΔG_V	excès de l'énergie libre par unité de volume	J m^{-3}
ΔH_{diss}	enthalpie de dissolution	J
I	intensité en énergie turbulente	-
I	force ionique	mol m^{-3}
J	densité de flux massique	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
J	densité de flux de chaleur	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$
k	constante de Boltzmann	J K^{-1}
k	conductivité thermique	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
k	énergie cinétique turbulente	$\text{m}^2 \text{s}^{-2}$
k	nombre moyen de niveaux fractals	-
k_d	coefficient de transfert de matière	m s^{-1}
k_G	constante cinétique de croissance	$\text{m}^{3g+1} \text{mol}^{-g} \text{s}^{-1}$
$k_{N,pri}$	constante cinétique de nucléation primaire	$\text{mol}^{-n} \text{m}^{3(n-1)} \text{s}^{-1}$
K_a	produit de solubilité	$\text{mol}^{11} \text{L}^{-11}$
K_d	coefficient de distribution	$\text{mL g}_{\text{magnétite}}^{-1}$
K_{eff}	constante d'anisotropie uni-axiale effective	J m^{-3}
L_{cr}	taille critique de l'embryon	m
L_k	microéchelle de Kolmogorov	m
L_n	taille des noyaux	m
L_p	taille des particules	m
m_A	masse de constituant A	kg
M	masse molaire	kg mol^{-1}
M_S	masse molaire du solide	kg mol^{-1}
n	exposant caractéristique	-
n_A	nombre de moles de constituant A	mol
N	nombre de particules dans l'agglomérat	-
N	vitesse d'agitation	s^{-1}
N_a	nombre d'atomes dans une boîte quantique	-

N_A	nombre d'Avogadro	mol^{-1}
N_p	nombre de puissance en fonction du régime d'écoulement	-
q	concentration en Plomb fixée sur la magnétite	$g_{\text{Pb}} g_{\text{magnétite}}^{-1}$
Q	débit d'alimentation	L min^{-1}
$u'(t)$	vitesse fluctuante	m s^{-1}
U	vitesse moyenne	m s^{-1}
V	volume de liquide	m^3
V_n	volume de l'embryon	m^3
V_p	volume poreux par unité de masse	$\text{m}^3 \text{g}^{-1}$
r_A	vitesse d'agglomération	$\text{m}^{-4} \text{s}^{-1}$
r_N	vitesse de nucléation	$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$r_{N,att}$	vitesse de nucléation secondaire d'attrition	$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$r_{N,homo}$	vitesse de nucléation homogène	$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$r_{N,hét}$	vitesse de nucléation hétérogène	$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$r_{N,max}$	constante représentant la vitesse maximale possible de nucléation	$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$r_{N,pri}$	vitesse de nucléation primaire	$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$r_{N,surf}$	vitesse de nucléation secondaire surfacique	$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
R	constante des gaz parfaits	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R	vitesse massique de croissance cristalline	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
s	sursaturation absolue	mol m^{-3}
S	rapport de sursaturation	-
Sc	nombre de Schmidt	-
S_ϕ	terme source de ϕ	-
t_m	temps de micromélange	s
$t_{m,c}$	constante de micromélange en convection	s
$t_{m,d}$	constante de micromélange en diffusion	s
t_M	temps de macromélange	s
T	température	K
T_B	température de blocage	K
T_C	température de Curie	K
V_m	volume moléculaire des particules	m^3
z_i	charge de l'ion i	e

Symbole grec

α	constante cinétique de croissance	m s^{-1}
----------	-----------------------------------	-------------------

β	constante cinétique de croissance	-
$\beta(L, \lambda)$	le noyau d'agglomération	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
$\dot{\gamma}$	gradient de vitesse d'agitation en régime turbulent	s^{-1}
γ_{\pm}	coefficient moyen d'activité	-
γ_S	tension superficielle entre la solution et la surface de l'embryon	J m^{-2}
γ_{SL}	tension de surface	J m^{-2}
δ	l'espace de Kubo	meV
Γ	diffusivité spécifique	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ε	dissipation de la turbulence	$\text{m}^2 \text{s}^{-3}$
ε	porosité des agglomérats	-
ε	puissance dissipée	$\text{m}^2 \text{s}^{-3}$
ε_0	porosité propre de chaque niveau d'agglomérat	-
$\bar{\varepsilon}$	puissance moyenne dissipée	$\text{m}^2 \text{s}^{-3}$
μ	potentiel chimique du soluté dans la solution sursaturée	J
μ	viscosité de la solution	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
μ_e	potentiel chimique à l'équilibre	J
μ_t	viscosité turbulente	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
η	facteur d'efficacité	-
θ	angle de mouillage	$^\circ$
λ	taille des particules	m
ν	viscosité cinématique	$\text{m}^2 \text{s}$
$\rho_{cristaux}$	densité de la phase solide	kg m^{-3}
ρ_s	masse volumique du solide	kg m^{-3}
σ	sursaturation relative	-
σ_k	constante empirique du modèle k- ε	-
σ_ε	constante empirique du modèle k- ε	-
τ	contrainte de frottement	$\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$
τ	temps de passage	s
ϕ	coefficient de proportionnalité	-
ϕ_S	facteur de forme surfacique	-
ϕ_V	facteur de forme volumique	-
Ψ	distribution de taille en nombre	-

Indice

<i>att</i>	attrition
<i>hom</i>	homogène

<i>hét</i>	hétérogène
<i>pri</i>	primaire
<i>sec</i>	secondaire
<i>surf</i>	surfacique

Abréviation

BCF	croissance par un modèle de Burton, Cabrera et Frank
BET	isotherme d'adsorption-désorption d'azote (Stephen B runauer, Paul Hugh E mmett et Edward T eller)
B&S	mécanisme de naissance et propagation (Birth and Spread)
CFD	Computational Fluid Dynamic
DRX	Diffraction des Rayons X
EDX	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy
HR	Hartridge-Roughton
MET	Microscopie Electronique à Transmission
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
IR	Spectroscopie Infra Rouge
RANS	Reynolds Averaged Navier Stokes

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Jean-Paul KLEIN, Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne

Madame Christine FRANCES, Directeur de Recherche, Laboratoire de Génie Chimique, TOULOUSE

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur LI Wei

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Elaboration par un procédé de précipitation de nanoparticules aux propriétés
contrôlées. Application à la magnétite. "**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Génie des Procédés et des Produits »

Fait à Vandoeuvre, le 30 mars 2011

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



Elaboration par un procédé de précipitation de nanoparticules aux propriétés contrôlées. Application à la magnétite

Résumé

Ce travail concerne le développement, la mise au point et la modélisation d'un procédé de précipitation de nanoparticules. Le précipité « modèle » étudié est la magnétite (Fe_3O_4). La méthode chimique de Massart est choisie pour fabriquer les nanoparticules de magnétite, car elle est déjà bien étudiée. Un procédé de précipitation est conçu en réacteur semi-fermé et à recirculation du fluide de la cuve, permettant ainsi de réaliser un mélange intensif des fluides réactifs par des mélangeurs rapides (un tube en T et deux mélangeurs Hartridge-Roughton de tailles différentes). Différents paramètres opératoires sont testés pour déterminer leur influence sur la qualité du précipité. De nombreuses techniques analytiques sont mises en œuvre pour déterminer les propriétés des nanoparticules obtenues. Les résultats montrent que, malgré une chimie inchangée, le type de microréacteur choisi influence sensiblement la qualité des nanoparticules élémentaires et des agglomérats de magnétite. Le potentiel de nano-adsorption de la magnétite est aussi étudié et se révèle prometteur. Enfin, la modélisation hydrodynamique des mélangeurs rapides est réalisée par CFD.

Mots clé : précipitation, procédé, nanoparticule, magnétite, mélangeur rapide, nanoadsorbant, CFD

Synthesis of magnetite nanoparticles with controlled properties by a precipitation process. Application on magnetite

Abstract

The present work is focused on developing and modeling a precipitation process for the production of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles. The Massart chemical method is chosen to obtain the magnetite nanoparticles owing to its detailed study on the reaction parameters. A semi-batch reactor with a recirculation system is chosen to realize this precipitation process and rapid mixers (T mixer and Hartridge-Roughton mixers of different dimensions) are used to provide an intensive mixing of reagent fluids. Different operating parameters are tested to determine their influences on the precipitate quality. Many analytic techniques are employed to determine the properties of obtained nanoparticles. The results indicate that, without changing of chemical parameters, the quality of magnetite elementary nanoparticles and agglomerates depend sensibly on the type of microreactors utilized. In addition, the magnetite nanoparticles are considered to be a hopeful nanoadsorbent and the related tests are studied. Finally, the CFD technique is used to model the hydrodynamic behaviors of the rapid mixers.

Key words^o: precipitation, process, nanoparticle, magnetite, rapid mixing device, nanoadsorbents, CFD