



**HAL**  
open science

# Mécanismes de capture de nanoparticules magnétiques : application à la purification de l'eau

Cécilia Magnet

► **To cite this version:**

Cécilia Magnet. Mécanismes de capture de nanoparticules magnétiques : application à la purification de l'eau. Autre [cond-mat.other]. Université Nice Sophia Antipolis, 2013. Français. NNT : 2013NICE4127 . tel-00932715v2

**HAL Id: tel-00932715**

**<https://theses.hal.science/tel-00932715v2>**

Submitted on 2 Mar 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS-UFR Sciences  
Ecole Doctorale en Sciences Fondamentales et Appliquées

## THESE

Pour obtenir le titre de  
**Docteur en Sciences**  
de l'Université de Nice-Sophia Antipolis

Discipline : Physique

Présentée et soutenue par

**Cécilia MAGNET**

## MECANISMES DE CAPTURE DE NANOPARTICULES MAGNETIQUES : APPLICATION A LA PURIFICATION DE L'EAU

Thèse dirigée par Georges BOSSIS et Pavel KUZHIR

Soutenue le 20 Décembre 2013

### Jury :

Pr. Ladislau VEKAS	Directeur de recherche au CFATR, Romania	(Rapporteur)
Pr. Fernando GONZALEZ-CABALLERO	Professeur, University of Grenada	(Rapporteur)
Dr. Sandris LACIS	Maître de conférences, University of Riga	
Dr. Agnès BEE	Maître de conférences au PECSA, Paris VI	
Dr. Pavel KUZHIR	Maître de conférences au LPMC, UNS, Nice	
Dr. Georges BOSSIS	Directeur de recherche au LPMC, UNS, Nice	



*A mes Parents,*



## Remerciements

Mes premiers remerciements vont à Pavel Kuzhir qui m'a fait découvrir le monde de la recherche. Merci pour son aide, son soutien, sa gentillesse et sa patience. Toutes ces qualités dont il a su faire preuve durant ces trois années. A l'issue de mes stages, une thèse envisageable était celle sous sa co-direction. Merci d'avoir bien voulu partager trois ans de recherche avec moi et de m'avoir enseigné tant de choses. Je remercie également Georges Bossis d'avoir bien voulu être mon directeur de thèse. Merci de m'avoir confié ce sujet de thèse, sujet nouveau, qu'aucun chercheur de l'équipe n'avait jusqu' alors eu le temps d'étudier. Mes remerciements vont également à Fabrice Mortessagne pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je souhaite remercier les membres de mon jury de thèse qui sont venus jusqu'à Nice pour ma soutenance. Tout d'abord Ladislau Vékás et Fernando González-Caballero qui ont accepté d'être les rapporteurs de mon travail et ont pris de leur temps pour le juger. Merci à Sandris Lācis et Agnès Bée de s'être également intéressés à mon travail.

Je tiens à remercier de nombreuses personnes qui m'ont aidé durant ces trois années grâce à leur savoir et à leur gentillesse. Je remercie Alain Meunier, qui a toujours été présent et disponible durant tout le temps où j'ai travaillé au laboratoire. Je tiens à remercier Sébastien Schaub qui, suite à une formation m'a donné des conseils pour arriver à faire des observations en microscopie optique. Merci à Claire Lomenech pour ses conseils qui m'ont été précieux et du temps qu'elle m'a accordé lors des expériences d'adsorption. Pour les discussions autour de la chimie, je tiens également à remercier Jacques Persello pour ses avis et son savoir dans ce domaine. Merci à Nathanaël Guigo pour s'être joint à nous et avoir donné des idées pour me permettre d'avancer dans mon travail. Merci à Sophie Pagnotta, d'avoir été maintes fois disponible pour faire des clichés en Microscopie Electronique à Transmission. Je tiens à la remercier pour sa gentillesse et pour ces moments de discussions et d'échanges. Merci également à Françoise Giuliani avec qui j'ai fait les mesures de spectroscopie infrarouge, merci pour sa bonne humeur. Je tiens également à remercier Andrea pour les mesures en ICP-MS qu'elle a faite pour moi.

Je remercie tous les membres du « 6 » et du « 4 », membres aussi bien permanents tel que Olga que les membres non-permanents, Romain, Pascal, Biran, Audrey, Alexandra, Juan, Nicolas, Amos, Jessica et Laura. Merci pour tous ces bons moments passés ensemble et pour la bonne humeur qui règne au sein de l'équipe grâce à eux tous.

Je remercie aussi Yassine, Sébastien, Mesferdon et Pierre qui ont effectué leurs stages avec moi, j'espère qu'ils en gardent un bon souvenir et que le travail partagé leur a donné envie de faire une thèse.

Je remercie ma famille et ceux qui sont partis mais qui veillent sur moi de là-haut. Je remercie mes parents, merci pour leur patience et leur soutien, sans eux je n'aurai pas pu faire d'études aussi longues. Je remercie ma sœur qui a toujours cru en moi. Je remercie également mon chéri qui a su faire preuve de beaucoup de patience durant ces années et notamment la dernière. Et je n'oublie pas non plus mes plus fidèles amies, Virge et Ornella qui m'ont soutenue même si elles n'étaient pas toujours à Nice.

## Tables des matières

CHAPITRE I : Contexte de l'étude.....	9
CHAPITRE II : Synthèse et caractérisation de nanoparticules d'oxyde de fer...33	
CHAPITRE III : Captage de nanoclusters magnétiques par une microsphère isolée.....	75
CHAPITRE IV : Filtration des nanoclusters à travers un milieu poreux magnétique.....	153
CHAPITRE V : Résultats préliminaires de l'adsorption des ions nickel sur des nanoparticules d'oxyde de fer.....	187
Conclusion générale.....	209
Perspectives.....	213
Extended summary.....	215



# CHAPITRE I

## CONTEXTE DE L'ETUDE

1. Purification de l'eau par assistance magnétique .....	11
2. Les colloïdes magnétiques .....	15
3. La séparation magnétique .....	21
4. Objectifs de travail .....	25
REFERENCES.....	28



Dans ce premier chapitre nous présentons le contexte dans lequel s'inscrit ce travail de thèse. Dans la Section 1, nous présentons les différentes techniques de purification de l'eau par assistance magnétique et les adsorbants magnétiques utilisés dans l'industrie ou encore à l'état de recherche. La Section 2 aborde le problème de la stabilité des colloïdes magnétiques en milieu aqueux utilisés pour réaliser la séparation magnétique. Et la dernière partie (Section 3) traitera de la séparation magnétique. Les objectifs de cette thèse seront énumérés dans la Section 4.

## **1. Purification de l'eau par assistance magnétique**

L'eau est un élément primordial pour toute vie mais elle est de plus en plus polluée. Cette augmentation de la pollution, due à l'activité humaine, a d'importantes répercussions sur notre santé et sur l'environnement naturel. Une société désirant produire toujours plus génère de plus en plus de déchets qu'il est nécessaire de traiter afin de préserver la Terre et ses ressources en eau.

Les contaminants sont de nature et de tailles différentes, ils sont présents dans l'eau sous forme de particules ou bien sous forme dissoute. Il y a des polluants organiques et des polluants inorganiques. Les polluants inorganiques sont des composés ne présentant pas de structure carbonée. Ce sont principalement les métaux lourds et les composés qui sont souvent associés aux métaux lourds comme par exemple l'arsenic. Ces métaux lourds présentent un caractère dangereux de part leur toxicité sur les organismes vivants provoquant cancer et maladies de peau. Ils s'adsorbent facilement sur les surfaces des oxydes métalliques, sur la matière organique solide ou encore sur des minéraux naturellement présents dans la nature (Sigg et al., 2006). Les polluants organiques sont des polluants carbonés, responsables, par exemple de l'eutrophisation des eaux, c'est à dire une diminution de la teneur d'oxygène en eau qui peut perturber gravement l'écosystème aquatique.

Afin de purifier les eaux contaminées il existe plusieurs techniques qui dépendent de la nature des substances à extraire (contamination organique ou inorganique), du type de traitement envisagé (traitement in-situ ou ex-situ) et également de la nature des déchets engendrés par la décontamination. Certaines de ces techniques, microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration ou osmose inverse utilisent la filtration à travers une membrane pour concentrer les polluants.

D'autres techniques permettent d'extraire le polluant de la phase liquide, par électrolyse, par extraction liquide-liquide ou encore par adsorption. Les industriels utilisent principalement l'adsorption sur charbon actif. Celui-ci présente en effet une porosité et une grande surface spécifique, de plus il est peu coûteux. Cependant, il est difficilement régénérable et ré-utilisable, lorsque l'on veut effectuer des cycles de purification.

Ces techniques ne sont pas toujours utilisées seules. Il faut souvent les combiner entre elles, soit pour rendre le polluant compatible avec la méthode choisie (le polluant subit alors un prétraitement), soit pour extraire différents types de polluants en chaîne.

Depuis plusieurs années une nouvelle méthode de dépollution utilisant des matériaux composites magnétisables est à l'étude. De nombreuses recherches sont faites sur ces matériaux qui combinent à la fois une bonne capacité d'adsorption des polluants et de fortes propriétés magnétiques. En utilisant ces deux caractéristiques, il est possible de capter un polluant présent dans l'eau et de l'extraire, via le matériau magnétique par séparation magnétique. Ils permettent de séparer les particules fines, les colloïdes et les polluants organiques qui sont difficilement séparables par les méthodes conventionnelles. Ces composites magnétiques, représentés sur la Figure 1, sont conçus de deux façons différentes. La première consiste à introduire des particules magnétiques au sein d'une matrice non magnétique qui possède des affinités avec le polluant ciblé afin de donner des propriétés magnétiques à cette dernière. Les particules magnétiques ainsi encapsulées dans une matrice de polymère sont généralement 10 à 1000 fois plus grosses que la molécule du polymère (Moffat et al., 1994). L'autre méthode est de recouvrir un matériau poreux, qui a des affinités avec le polluant par des particules magnétiques. Pour cette technique, les particules magnétiques utilisées (particule fine d'oxyde de fer) sont généralement de taille inférieure au matériau non magnétique. Il est alors nécessaire d'utiliser des champs magnétiques plus élevés pour les extraire à cause de leur plus faible aimantation.

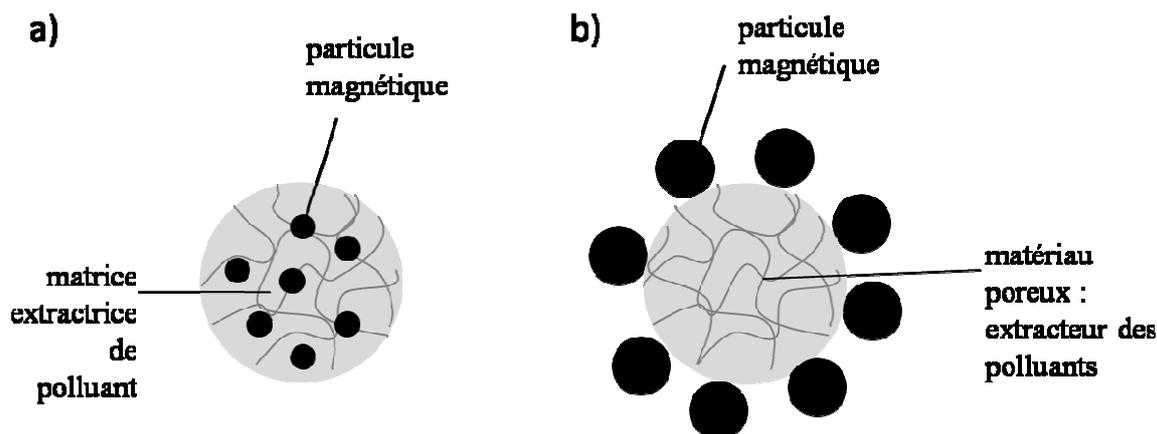


Figure 1 : Représentation schématique des deux types de composites a) matériau magnétique introduit dans une matrice possédant des affinités avec les polluants, b) matériau poreux introduit dans un matériau magnétique

Les méthodes de décontamination utilisant la séparation magnétique sont assez bien développées à l'échelle des laboratoires (Ambashta and Sillanpää, 2010). Une société Australienne a créé en 1995 des résines MIEX (Magnetic ion-exchange), de taille micrométrique (environ 150-180  $\mu\text{m}$ ) par condensation d'une résine polyélectrolyte autour de particules ferrimagnétiques. Elles sont optimisées pour enlever des ions organiques chargés négativement (Slunjski et al., 2000 ; Fearing et al., 2004 ; Bond et al. 2010). Cependant, l'utilisation de ces résines doit être combinée à une étape préliminaire de coagulation afin de pouvoir être par la suite filtré, ou par une étape d'ultrafiltration. De plus, le temps de diffusion du polluant dans le macroporeux est long, environ 1h pour une concentration en résine MIEX de 2.5mL/L (Kabsch-Korbutowicz et al., 2008).

Les particules peuvent être utilisées comme cœur magnétique d'un poreux ayant une grande capacité d'adsorption. (Oliveira et al., 2004) proposent l'utilisation de zéolite combiné à de l'oxyde de fer. Ce dernier possède des propriétés magnétiques permettant d'enlever le composite du milieu tandis que la zéolite, minéral microporeux offre des capacités d'adsorption importantes pour l'extraction de cations métalliques. D'autres composites créés avec des minéraux naturels existent. Comme par exemple, l'encapsulation de particules de fer dans de la vermiculite (Machado et al., 2006). Celle-ci présente des propriétés exfoliantes. En flottant à la surface de l'eau elle adsorbe l'huile et peut ensuite être enlevée du milieu par l'application d'un champ magnétique.

Pour traiter les polluants organiques, il existe des composites magnétiques constitués de trois éléments. A la matrice polymère contenant les particules magnétiques il est possible d'ajouter un adsorbant. Par exemple, (Rocher et al., 2008 ; Rocher et al., 2010) ont créé des

billes magnétiques contenant des particules magnétiques et du charbon actif, tous deux encapsulés dans une matrice biopolymère. A la place du charbon actif, (Ngomsik et al., 2006) ont inséré du cyanex 272 ( $C_{16}H_{35}O_2P$ ) pour extraire du nickel.

Les particules magnétiques peuvent aussi être utilisées seules et nues, c'est à dire sans recouvrement. C'est le cas pour l'extraction des métaux lourds (Hua et al., 2012). (Tuutijarvi et al., 2009) ont montré l'efficacité de l'utilisation de nanoparticules de maghémite pour capter l'arsenic As(V). En effet, les particules de maghémite présentent une bonne capacité d'adsorption, jusqu'à 50mg/g. Les particules magnétiques d'oxyde de fer nues sont également utilisées pour capter plusieurs métaux lourds à la fois (Georgeaud et al., 1998 ; Predescu et al., 2012) comme le cadmium, le plomb, le cuivre ou encore le chrome.

Cependant, les particules sont généralement recouvertes par des molécules spécifiques qui adsorbent mieux les ions métalliques tel que le chitosane, l'acide humique ou encore l'acide polyacrylique (Chang and Chen, 2005 ; Yantasee et al., 2007 ; Liu et al., 2008).

Enfin, des particules de magnétite recouvertes de surfactant permettent également d'extraire des polluants organiques (Moeser et al., 2002), tel que le 2-hydroxyphenol (Peng et al., 2003).

Dans ce travail de thèse, nous proposons l'utilisation de deux types de particules magnétiques de tailles différentes. Des nanoparticules présentant une surface spécifique élevée serviront à adsorber le polluant inorganique. Elles seront ensuite capturées par des particules micrométriques magnétiques sous l'action d'un champ magnétique externe, séparant le condensat des particules magnétiques de l'eau.

Le processus typique de la purification par assistance magnétique se déroule en trois étapes :

- la première étape est l'adsorption du polluant sur les nanoparticules magnétiques. Le polluant ciblé ici est le nickel  $Ni^{2+}$ . Les particules magnétiques sont des nanoparticules d'oxyde de fer, recouvertes d'une double couche de surfactant afin d'assurer la stabilité de la suspension en milieu aqueux. Le surfactant utilisé est de l'acide oléique qui présente une affinité avec les cations métalliques.

- la deuxième étape est la séparation magnétique avec le captage des nanoparticules par les microparticules. La majeure partie du travail réalisé au cours de cette thèse porte essentiellement sur cette partie.

Une fois le polluant adsorbé sur les nanoparticules celles-ci sont captées par des microparticules. Sous l'effet d'un champ magnétique externe, les microparticules génèrent de forts gradients de champ à leur surface et attirent les nanoparticules grâce aux forces magnétiques. Les microparticules elles-mêmes sont confinées dans le champ magnétique, ce qui permet d'obtenir en sortie une eau dépolluée.

- la dernière étape est la régénération des particules. Elle se fait en changeant le pH de la solution, ce qui modifie la charge en surface des particules. Le polluant est alors rejeté.

Le schéma du processus de purification est illustré sur la Figure 2.

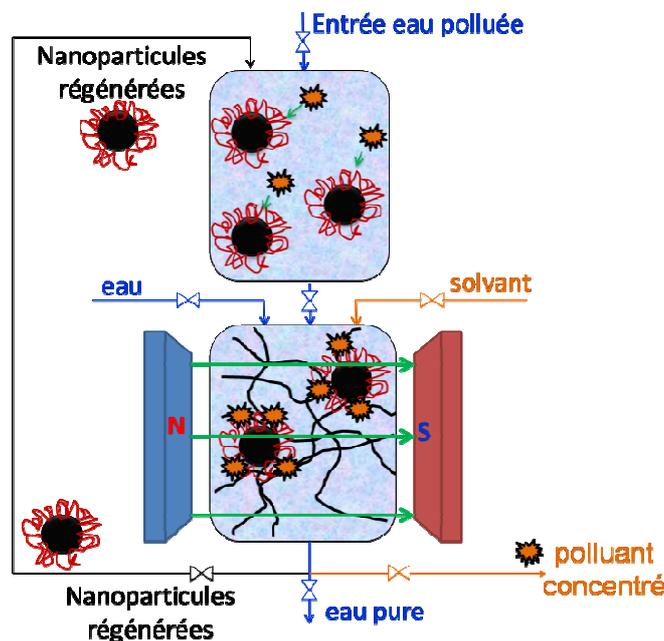


Figure 2: Schéma du processus de purification par assistance magnétique

## 2. Les colloïdes magnétiques

Les nanoparticules magnétiques font partie des adsorbants utilisés pour capter des polluants. Utilisées seules et sans être fonctionnalisées, elles servent à capter les polluants inorganiques, essentiellement les métaux. Si elles sont fonctionnalisées il est alors possible d'extraire des polluants également organiques. Dans cette section nous discutons des propriétés des nanoparticules magnétiques et de leur stabilité en milieu aqueux.

Le polluant est adsorbé sur des nanoparticules d'oxyde de fer dispersées dans un milieu aqueux. Une telle suspension est appelée ferrofluide. Un ferrofluide est une suspension colloïdale de nanoparticules magnétiques (ferro ou ferrimagnétiques) dispersées dans un milieu apolaire ou polaire. La taille des nanoparticules qui le constitue est comprise entre 10

et 30 nm. De part leur faible taille ces particules sont soumises à l'agitation thermique et participent au mouvement brownien. Ces nanoparticules sont monodomaines. Elles présentent une aimantation permanente, ce qui signifie que même en absence de champ magnétique les nanoparticules présentent un moment dipolaire magnétique. Cependant, les nanoparticules étant soumises au mouvement brownien, elles sont constamment en agitation, et, en l'absence de champ magnétique, leur moment magnétique est orienté aléatoirement ; l'aimantation de la suspension colloïdale est nulle. La valeur absolue du moment dipolaire de chaque nanoparticule s'écrit :

$$m = M_s^p V_p \quad (1)$$

où  $M_s^p$  est l'aimantation à saturation de la nanoparticule et  $V_p = \pi d^3/6$  le volume de la nanoparticule de diamètre  $d$ .

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, les moments dipolaires tendent à s'orienter dans la direction du champ magnétique. L'aimantation du ferrofluide est décrite par l'équation de Langevin (Rosensweig, 1985):

$$M = \phi M_s \left( \coth \zeta - \frac{1}{\zeta} \right) \quad (2a)$$

$$\zeta = \frac{\mu_0 m H}{k_B T} \quad (2b)$$

où  $\phi$  est la fraction volumique des nanoparticules,  $k_B T$  l'énergie thermique,  $H$  le champ magnétique externe et  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  H/m la perméabilité magnétique du vide.

La stabilité d'un ferrofluide dépend de la compétition entre différentes interactions : gravité, interaction magnétique entre les nanoparticules et le champ magnétique, interaction magnétique entre les nanoparticules, interaction de van der Waals et répulsion stérique ou électrostatique.

La gravité peut faire sédimenter les particules. Mais à cause de leur faible taille, les nanoparticules sont soumises au mouvement brownien qui empêche leur sédimentation. Le bilan entre l'énergie d'agitation thermique et l'énergie potentielle dans le champ de pesanteur s'écrit :

$$k_B T \approx \Delta \rho V_p g L_g \quad (3)$$

d'où,

$$L_g \approx \frac{k_B T}{\Delta \rho V_p g} \quad (4)$$

où  $L_g$  est l'échelle de variation de la concentration obtenue par l'égalité de l'énergie potentielle gravitationnelle et de l'énergie thermique,  $\Delta \rho$  la différence de densité entre la particule et le solvant et  $V_p$  le volume d'une nanoparticule.

Une fois soumis à un champ magnétique externe, le ferrofluide doit garder sa stabilité en présence d'un gradient de champ magnétique, qui peut agréger les particules dans les régions où le champ magnétique est le plus élevé. En égalisant l'énergie d'agitation thermique à l'énergie de la particule soumise à un gradient de champ magnétique on obtient l'échelle de variation de la concentration :

$$L_H \approx \frac{k_B T}{\mu_0 m |\nabla H|} \quad (5)$$

Les nanoparticules ne doivent pas non plus s'agréger à cause des forces dipolaires dues à leur aimantation spontanée. L'énergie dipolaire entre deux particules de même taille et de même matériau (pour lesquels les aimantations sont égales) s'écrit :

$$E_{d-d} = \frac{\mu_0 m^2}{4\pi d^3} \quad (6)$$

où  $d$  la distance entre les 2 particules.

Ainsi, l'énergie potentielle magnétique et l'énergie magnétique dipolaire s'exerçant sur les particules doivent être inférieures à l'énergie thermique  $k_B T$ .

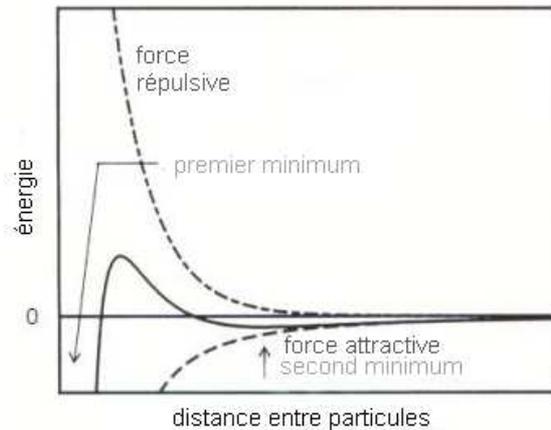
La stabilité de la particule dans la suspension dépend aussi de la compétition entre la force de van der Waals qui peut provoquer l'agrégation des nanoparticules lorsqu'elles entrent en collision à cause du mouvement brownien, et de la force répulsive due à la double couche électrique qui tend à les maintenir à distance. D'après la théorie DLVO (théorie de Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) (Russell et al., 1989) la stabilité de la particule dans une solution dépend de l'énergie d'interaction totale :

$$V_T = V_A + V_R + V_S \quad (7)$$

où  $V_A$  représente l'énergie d'interaction de van der Waals,  $V_R$  l'énergie de répulsion électrostatique et  $V_S$  l'énergie de répulsion de Born à très courte portée.

D'après cette théorie, il existe une barrière énergétique entre deux particules proches. Si les particules entrent en collision avec une énergie cinétique suffisante pour dépasser cette

barrière, l'interaction attractive est irréversible et les deux particules s'agrègent. Mais si leur énergie est insuffisante, elles ne peuvent pas s'agréger. Il en résulte alors une suspension stable où aucune floculation ne peut apparaître. Le premier minimum de l'énergie représente l'agrégation irréversible des particules, tandis que le second minimum est caractéristique d'une agrégation plus faible et réversible. La Figure 3 représente l'énergie du système en fonction de la distance entre les particules.



*Figure 3: Courbe DLVO représentant la variation de l'énergie d'interaction entre deux particules en fonction de la distance entre elles*

Pour que le système soit stable il est important que les forces répulsives soient dominantes. Deux mécanismes permettent d'assurer la stabilité de la suspension.

Le premier est la répulsion stérique qui se traduit par une interaction de volume exclu (Rosensweig, 1985). Des molécules d'un surfactant sont greffées à la surface des particules qui ne peuvent plus entrer en contact. La stabilité dépend de l'épaisseur de la couche de surfactant adsorbé. Si les nanoparticules sont dispersées dans un milieu apolaire, une seule couche de surfactant greffée suffit pour former une couche hydrophobe à la surface de la particule et assurer la stabilité de la suspension colloïdale. Les particules recouvertes d'une couche de surfactant sont représentées sur la Figure 5a.1. Les surfactants choisis présentent une tête polaire et une queue dont les propriétés diélectriques sont proches de celles du liquide suspensé (Odenbach, 2003 ; Tadmor et al., 2000 ; Rosensweig, 1985).

Si le milieu est polaire, la stabilité de la suspension est assurée par le greffage d'une double couche de surfactant sur les nanoparticules, de façon à avoir une couche hydrophile autour des particules (voir figure 5a.2). (Bica et al., 2007 ; Bica et al., 2002) combinent différents surfactants de différentes longueurs de chaîne, comme par exemple l'utilisation de

l'acide laurique ou de l'acide myristique pour créer des particules biocompatibles. (Khalafalla and Reimers, 1980) stabilisent les nanoparticules avec le dodecylamine par une méthode de peptisation. (Wooding et al., 1992) utilisent l'acide décanoïque et l'acide octaonique qui présentent une bonne solubilité dans l'eau et évitent de former des micelles. Ces acides peuvent alors se réarranger pour former une double couche de surfactant. (Shen et al., 1999) utilisent différents acides gras dont l'acide oléique, comme Wooding et al. (1992) qui présente une chaîne carbonée insaturée. Cet acide de formule brute  $C_{18}H_{34}O_2$  présente un groupement carboxyle  $-COOH$ . En présence d'une base comme l'ammoniaque, l'ion hydrogène  $H_3O^+$  de l'acide oléique peut réagir avec cette dernière et se dissocier du groupement  $-COOH$ , ce qui forme l'ion carboxylate  $COO^-$ . C'est ce groupement qui permet la solubilité de l'acide oléique dans l'eau (Wooding et al., 1991). La Figure 4 illustre le greffage de l'acide oléique sur une particule P. La première couche de tensio-actif est formée lors de l'ajout de l'acide oléique dont la tête polaire va se greffer à la surface de la particule. En ajoutant une base, l'acide oléique se dissocie, il devient basique et présente des groupements hydrophiles à sa périphérie.

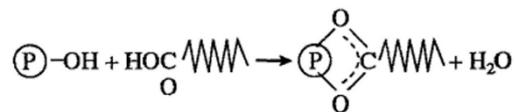


Figure 4 : réaction entre la surface de la particule P et l'acide oléique présentant un groupement  $COOH$  [selon (Wooding et al., 1991)]

Le deuxième mécanisme pour stabiliser un ferrofluide en milieu aqueux est la stabilisation électrostatique (dite ionique) [Figure5.b]. Des ligands aux propriétés acido-basiques, présents à la surface des particules, créent des charges en surface. Généralement l'eau est utilisée comme fluide suspendant. Les charges à la surface de la particule dépendent du pH du fluide environnant. Ainsi, à pH acide, les particules sont chargées positivement et à pH basique, elles sont chargées négativement. Le ferrofluide précipite si aucune charge n'est présente à sa surface. C'est le cas lorsque le pH est égale au pH pour lequel on a le point de charge nulle (point piézoélectrique). Massart est le premier à avoir synthétisé des ferrofluides à stabilisation électrostatique (ionique) (Massart, 1981).

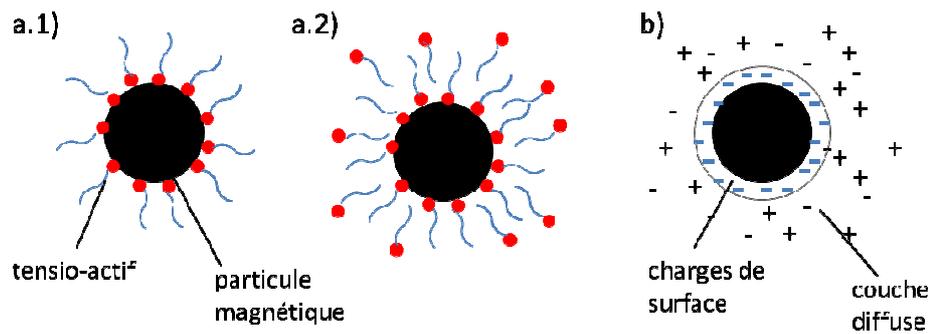


Figure 5 : Représentation schématique des particules magnétiques stabilisées par répulsion stérique (a) et par répulsion électrostatique (b) : a.1) particule magnétique dans un milieu apolaire, a.2) particule magnétique dans un milieu polaire et b) particule stabilisée de façon ionique

Les nanoparticules sont soumises au mouvement brownien et répondent difficilement à un champ magnétique externe. Afin de pouvoir les extraire de l'eau on utilise des microparticules qui créent de forts gradients de champ magnétique autour d'elles et facilitent l'extraction.

Dans certains cas, on peut utiliser des nanoparticules pour stabiliser des suspensions colloïdales de microparticules. En effet, sous l'effet de la gravité, des microparticules seules en suspension sédimentent. Mais il est possible, en ajoutant une fraction volumique critique de nanoparticules suffisamment chargées, de rendre stable les microparticules. (Tohver et al., 2001) ont observé une transition de phase induite par l'adsorption de nanoparticules de zirconia de 3 nm et de charge électrique élevée sur des sphères de silice de 0,285  $\mu\text{m}$  faiblement chargées. En augmentant la concentration en nanoparticules, le système passe d'un gel colloïdal à un fluide stable puis de nouveau à un gel colloïdal. (Chan and Lewis, 2005) ont observé que l'ajout de nanoparticules de même charge ou de charge opposée à celle des microparticules peut provoquer un halo autour de celles-ci. Les nanoparticules peuvent également induire un pontage ou une déplétion entre les microparticules. La stabilité d'une telle suspension dépend du pH et de la force ionique de la solution, qui influent tous deux sur les interactions électrostatiques entre les particules. Des simulations de Monte Carlo, (Liu and Luijten, 2004), ont montré que le halo est le résultat de la compétition entre la répulsion électrostatique entre les nanoparticules et de la faible attraction de van der Waals entre les nanoparticules et les microparticules.

Des suspensions composées de microparticules de magnétite plongées dans un ferrofluide formé de nanoparticules magnétiques dispersées dans de l'huile ont également été étudiées (López-López et al., 2006). Les nanoparticules magnétiques sont monodomaines et

sont recouvertes d'acide oléique. Les microparticules sont multidomaines. Sous l'effet d'un champ magnétique les moments dipolaires des microparticules s'alignent avec le champ magnétique ce qui crée des interactions interparticulaires élevées et conduit à la formation d'agrégats de microparticules. La stabilité d'une telle suspension a aussi bien été étudiée dans un milieu polaire (Viota et al., 2007) que dans un milieu apolaire (López-López et al., 2005). López-López et al. (2005) ont étudié la stabilité de la suspension en milieu apolaire. Les microparticules de magnétite plongées dans le ferrofluide sédimentent moins vite et un halo d'une épaisseur de 0,1 fois le diamètre d'une microparticule apparaît. La formation de ce halo s'explique qualitativement par la compétition entre la répulsion stérique entre les nanoparticules et la faible attraction magnétique des nanoparticules avec la microparticule ayant une faible rémanence magnétique. Sous l'effet d'un champ magnétique les microparticules s'aimantent et sont attirées les unes vers les autres. Si le diamètre des nanoparticules est inférieur à 10 nm, les interactions magnétiques entre les nanoparticules et les interactions nanoparticule-microparticule sont faibles devant le mouvement brownien et le halo ne peut s'opposer aux interactions dipolaires entre les microparticules qui s'agrègent. Cependant, si les nanoparticules ont un diamètre supérieur à 15 nm, (López-López et al., 2010) ont observé la répulsion effective entre les microparticules. Les interactions entre les nanoparticules et les interactions nanoparticule-microparticule deviennent suffisantes pour induire une migration des nanoparticules dans l'espace entre les deux microparticules, y créer ainsi une forte pression osmotique et compenser l'attraction dipolaire entre les microparticules. (Viota et al., 2007) ont étudié le cas où le fluide suspendant de la suspension est l'eau. Ils ont également observé une diminution de la floculation des microparticules magnétiques en augmentant la concentration en nanoparticules. (Wereley et al., 2006) ont estimé la composition optimale de la suspension bimodale à 20% en concentration massique de microparticules pour avoir le plus faible taux de sédimentation.

### **3. La séparation magnétique**

Les particules magnétiques, qu'elles soient incorporées ou non dans une matrice peuvent être enlevées de l'eau par séparation magnétique en utilisant des séparateurs magnétiques (Svoboda, 2004 ; Gerber and Birss, 1983 ; Ambashta et Sillanpaa, 2010). Cette technique est utilisée pour concentrer les matériaux magnétiques. Pour séparer les particules magnétiques, la force magnétique est en compétition avec des forces externes tels que la

force de gravité, d'inertie, hydrodynamique et centrifuge (dans le cas des séparateurs magnétiques rotatifs).

La force magnétique s'exerçant sur les particules magnétiques s'écrit (Rosensweig, 1985):

$$F_m = \mu_0 V_p M_p \nabla H \quad (8)$$

où  $M_p$  est l'aimantation de la particule soumise à un champ magnétique et  $H$  le champ magnétique au niveau de la particule.

La force hydrodynamique est donnée par l'équation de Stokes :

$$\mathbf{F}_d = 6\pi\eta b(\mathbf{v}_f - \mathbf{v}_p) \quad (9)$$

où  $\eta$  est la viscosité dynamique du fluide,  $\mathbf{v}_f$  et  $\mathbf{v}_p$  les vitesses du fluide et de la particule.

L'estimation de ces forces montre que parmi les quatre forces considérées seules les forces magnétiques et hydrodynamiques sont importantes pour des particules submicroniques. Ces forces dépendent du type de séparateur magnétique (géométrie) et de la taille des particules. Pour que la capture des particules se fasse il est nécessaire que la force magnétique soit supérieure à la somme des autres forces.

Dans le milieu industriel, un dispositif appelé High Gradient Magnetic Separation (HGMS) est largement utilisé pour l'enrichissement du minerai (Svoboda, 2004).

Une matrice composée d'éléments magnétisables est soumise à un champ magnétique externe. Les éléments, appelés collecteurs, s'aimantent sous l'effet du champ magnétique et génèrent de forts gradients de champ à leur surface. L'eau contenant les minerais magnétiques passe à travers la matrice aimantée. Les particules magnétiques suivent le gradient de champ, se retrouvent piégées sur les collecteurs et peuvent être récoltées. La majorité des minéraux sont sensibles au champ magnétique mais n'ont pas toujours de réponse magnétique suffisamment forte. Si la susceptibilité magnétique de ceux-ci est importante il est alors possible de le séparer des autres minéraux. Dans le cas d'une eau polluée, les polluants adsorbés ou encapsulés se retrouvent piégés sur les collecteurs et l'eau ressort dépolluée.

Les HGMS sont aussi utiles pour la séparation des molécules ou des cellules biologiques labélisées magnétiquement (Zborowski and Chalmers, 2008 ; Safarik and Safarikova, 2004).

Ils sont également utilisés pour extraire des particules magnétiques en suspension dans l'eau telles que les fines particules de fer rejetées par les industries de laminage (Svoboda, 2004). Cependant, pour des particules magnétiques de petites tailles dont le diamètre est inférieur à 40nm, les effets de diffusion sont trop importants et la séparation devient difficile (Gerber et al., 1983).

Deux types d'HGMS [Figure 6] sont principalement utilisés : le HGMS cyclique et le HGMS continu. L'utilisation du premier type de séparateur ne peut pas réaliser un traitement en continu, en effet, une fois la matrice saturée par les particules magnétiques, il est nécessaire de la rincer pour récupérer les particules et pouvoir réutiliser la matrice pour un autre cycle de filtration.

Le deuxième type de séparateur permet le captage et la restitution des particules magnétiques en continu.

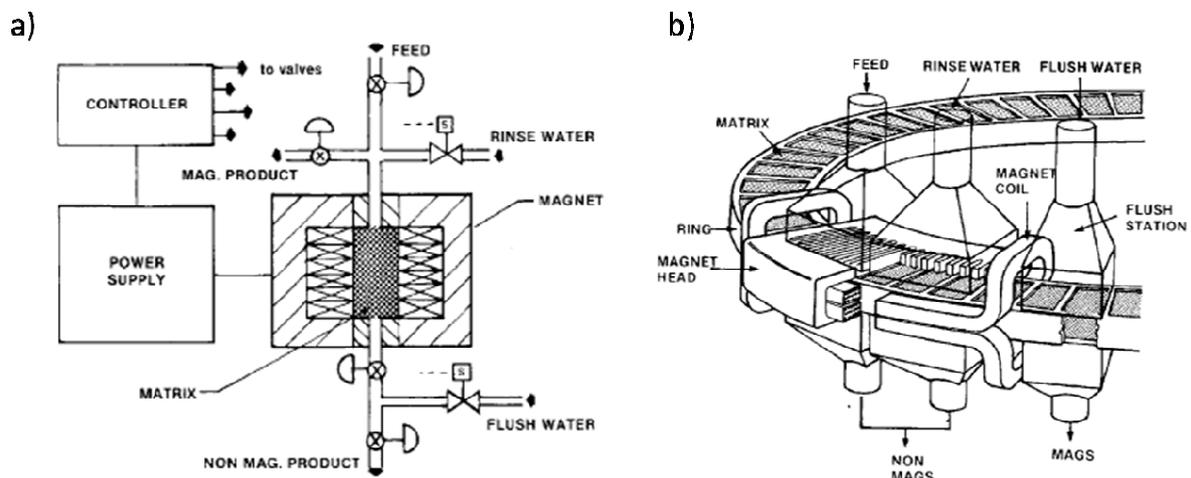


Figure 6 : Représentation d'un High Gradient Magnetic Separation (HGMS) : a) HGMS cyclique et b) HGMS continu (selon Svoboda, 2004)

Un nouveau design de séparateur magnétique appelé « high-gradient repulsive mode magnetic separator » (RMMS) permet une séparation en continu et l'utilisation d'aimants permanents (Hoffman and Franzreb, 2004). Ce dispositif génère des forces magnétiques répulsives élevées par un système composé de deux fils parallèles soumis à un champ magnétique perpendiculaire à leur axe. Un tube dans lequel s'écoule l'eau polluée est placé dans les régions d'interactions magnétiques répulsives entre les deux fils. Lors de l'écoulement, les particules sont attirées vers l'extérieur de ce tube et le reste passe au milieu. A son extrémité aval le tube se divise en deux parties, séparant ainsi les flux pollués et propres. La Figure 7 représente le dispositif.

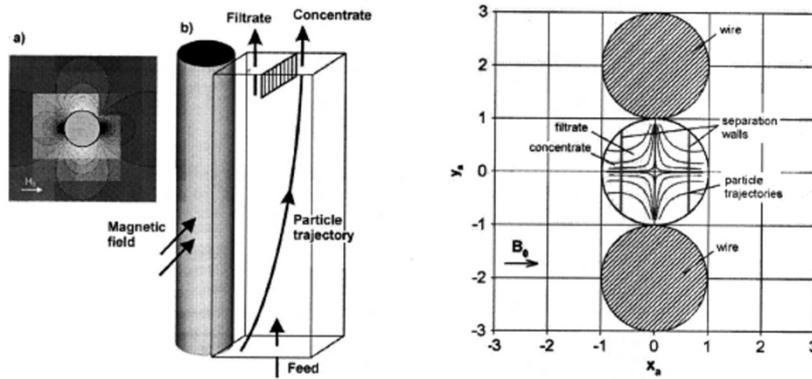


Figure 7: Schéma du dispositif d'un High-gradient Repulsive Mode Magnetic Separator (RMMS)  
[selon Hoffman et Franzreb, 2004]

De nombreuses recherches ont été effectuées sur les HGMS pour différentes configurations de champ magnétique, d'écoulement ou de forme de collecteurs. Des théories ont été développées pour modéliser la diffusion et l'accumulation des particules magnétiques autour d'un collecteurs HGMS, principalement un fil magnétique. Elles utilisent des modèles de trajectoires qui prennent en compte les différentes forces qui s'exercent sur une particule autour du collecteur et prédisent des profils de concentration stationnaire ou dépendant du temps (Gerber et al., 1983 ; Blums et al., 1997).

La forme et la taille du dépôt pour des nanoparticules autour d'un fil magnétique a également été étudié (Hoffman and Franzreb, 2004 ; Blums et al., 1997 ; Fletcher, 1991). Dans le cas des nanoparticules, le mouvement brownien est important et doit être pris en compte. (Fletcher, 1991) calcule alors la taille du dépôt en déterminant la distance à partir du fil pour laquelle la force diffusive  $\mathbf{F} = -kT\nabla\phi$  (avec  $kT$  l'énergie thermique et  $\phi$  la concentration) est plus importante que la force magnétique et empêche ainsi l'attraction des particules paramagnétiques sur le fil aimanté. (Moeser et al., 2004) reprennent ce modèle pour des nanoparticules superparamagnétiques recouvertes d'une double couche de surfactant amphiphile. Ils montrent que la filtration magnétique est divisée en deux régimes : le premier pour des faibles vitesses d'écoulement où la diffusion des particules empêche le dépôt de se former et le second, pour des vitesses plus élevées, où c'est la force hydrodynamique qui empêche la formation du dépôt. (Ditsch et al., 2005) étendent la théorie à une matrice contenant plusieurs collecteurs et montrent que l'accumulation de clusters (agrégats de nanoparticules) est plus importante que celle de nanoparticules seules.

Dans le cas d'une suspension diluée, le profil de concentration à l'équilibre suit la distribution statistique de Boltzmann. Son évolution au cours du temps, ou en présence d'un

écoulement (profil dynamique) est calculée par des simulations numériques basées sur les équations de transfert de masse. Le dépôt de nanoparticules autour du collecteur est représenté par la région où la fraction volumique des particules, obtenue par la distribution de Boltzmann, est supérieure à la fraction maximale de l'empilement compact, environ 0,6. Cependant, ces théories ne prennent pas en compte les interactions magnétiques entre les nanoparticules. Elles ne peuvent être utilisées que dans le cas de particules fines présentant une faible interaction avec les collecteurs et donc pour une concentration maximale de particules autour d'un seul collecteur de quelque pourcent. Dans le cas de particules de diamètre supérieur à 15 nm les interactions entre les nanoparticules sont plus importantes, ces théories ne peuvent alors pas prédire la taille et la forme d'un dépôt important de nanoparticules. En effet, dès le début de la filtration, avant même qu'un dépôt ne se forme autour des collecteurs, une transition de phase colloïdale de type « liquide-gaz » peut apparaître à partir d'un certain champ critique et d'une certaine fraction volumique (Tsebers, 1982 ; Liu et al., 1995 ; Hong et al., 1997).

Quelques théories ont été développées prenant en compte les interactions magnétiques entre les particules (Fletcher, 1991 ; Fletcher et Parker, 1985 ; Hovorka et al., 2005) et prédisent seulement l'ordre de grandeur de l'effet des interactions inter particulaires. Le dépôt autour d'un collecteur (fil ou sphère) est considéré comme un empilement compact de particules sans mouvement Brownien ni répulsion de sphères dures. Ces deux interactions affectent pourtant la concentration en nanoparticules ainsi que la taille et la forme du dépôt autour d'un collecteur. Une approche thermodynamique doit inclure ces interactions. Les transitions de phase ayant lieu au sein d'un colloïde sous un champ magnétique doivent être étudiées afin de prédire correctement le comportement des nanoparticules et de leur dépôt créé lors de la séparation magnétique. (Kramer et al., 1990) ainsi que (Blums et al., 1987) ont observé expérimentalement l'accumulation des nanoparticules autour d'un fil, mais ces résultats n'ont jamais été confrontés à la théorie.

#### **4. Objectifs de travail**

Dans ce premier chapitre nous avons effectué une étude bibliographique sur les systèmes de purification de l'eau par assistance magnétique en portant une attention particulière sur la problématique de la séparation magnétique. Cette étude montre les problèmes de ce domaine peu abordés :

1. Peu d'attentions ont été portées sur l'influence des interactions entre les particules magnétiques sur le processus de leur captage par des collecteurs du système de séparation. Nous supposons que les interactions relativement fortes entre les nanoparticules magnétiques peuvent conduire à une transition de phase du type « liquide-gaz » dans l'ensemble des nanoparticules. Cette transition peut augmenter l'efficacité de captage de manière significative.

2. La majorité des recherches est concentrée sur le captage des polluants par des nanoparticules d'oxyde de fer spécialement fonctionnalisées pour avoir une affinité avec un polluant ciblé. A notre connaissance, il n'existe pas d'études sur le captage de polluant par des nanoparticules de ferrofluide stérique. Ces ferrofluides sont habituellement utilisés pour des applications techniques et non dédiés spécialement à la purification de l'eau. La synthèse de ces ferrofluides est économiquement viable et les protocoles de synthèse sont techniquement simples et bien développés.

Ces recherches peu développées nous permettent de formuler les objectifs du travail :

1. En utilisant les protocoles classiques de préparation des ferrofluides aqueux, synthétiser des nanoparticules d'oxyde de fer répondant aux critères suivants :

- (a) une bonne stabilité colloïdale dans un milieu à pH neutre ;
- (b) une réponse magnétique relativement forte pour assurer une bonne efficacité de leur séparation magnétique ;
- (c) une affinité suffisante avec les polluants inorganiques, tels que les ions métalliques.

2. Etablir le rôle de la transition de phase du type « liquide-gaz » de l'ensemble des nanoparticules sur leur captage par des collecteurs magnétiques isolés (microsphères) sous l'effet d'un champ magnétique appliqué ainsi qu'en présence ou non d'un écoulement. Etablir les lois de comportement des nanoclusters et de leur dépôt sur la microsphère en fonction des paramètres sans dimension régissant leur captage, tels que :

- le rapport de l'énergie magnétique sur l'énergie thermique (paramètre d'interaction dipolaire) ;
- le rapport des forces hydrodynamiques sur les forces magnétiques (nombre de Mason) ;

- la concentration volumique en nanoparticules.

3. Etablir les mécanismes physiques du captage des nanoparticules lors de l'écoulement de la suspension des nanoparticules à travers un milieu poreux constitué de plusieurs collecteurs en présence d'un champ magnétique. Etablir les relations entre les caractéristiques macroscopiques (évolution de la concentration, efficacité de captage) avec les paramètres microscopiques régissant le captage, tels que le nombre de Mason et le paramètre d'interaction dipolaire.

4. Etablir les lois de comportement d'adsorption d'un polluant modèle choisi –ion nickel  $\text{Ni}^{2+}$  sur les nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées.

Ce travail est présenté dans les chapitres suivants. Le chapitre II traite de la synthèse de la suspension de nanoclusters en milieu aqueux stabilisés par une double couche de surfactant oléique. Les appareils de mesure permettant la caractérisation du ferrofluide sont décrits, l'aimantation à saturation des particules, leur diamètre et les propriétés des particules en milieu aqueux (potentiel zêta, conductivité) sont présentés. Le troisième chapitre porte sur la séparation magnétique des nanoclusters par des microparticules magnétiques en présence seulement d'un champ magnétique externe puis lorsque la suspension s'écoule autour de la microparticule. Le quatrième chapitre présentera l'étude du captage des nanoclusters dans un milieu poreux constitué d'un empilement de microparticules magnétiques soumises à un champ magnétique externe. Une étude préliminaire de l'adsorption de cations métalliques (ion nickel  $\text{Ni}^{2+}$ ) sera présentée dans le cinquième chapitre. Un résumé en anglais des principaux résultats obtenus durant la thèse sera également présenté.

## REFERENCES

- Ambashta, R.D. and Sillanpää, M.** Water purification using magnetic assistance: A review. *Journal of Hazardous Materials* **180** (1-3), 38–49 (2010)
- Bica, D., Vekas, L., Avdeev, M. V., Marinica, O., Socoliuc, V., Balasoiu, M. et Garamus, V. M.** Sterically stabilized water based magnetic fluids : Synthesis, structure and properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **311**, 17-20 (2007)
- Bica, D., Vekas, L. et Rasa, M.** Preparation and magnetic properties of concentrated magnetic fluids on alcohol and water carrier liquids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **252**, 10-12 (2002)
- Blums, E. Ya., Rimsha, A. Ya. et Chukhrov, A. Yu.** Convection and mass transfer in the high-gradient magnetic separation of colloidal particles *Magnitnaya Gidrodinamika*, **23** (2), 28-40 (1987)
- Blums, E., Cebers, A. et Mayorov, M.M.** *Magnetic Fluids*. Walter de Gruyters, Berlin (1997)
- Bond, T., Golsan, E. H. , Parsons, S. A. et Jefferson, B.** Disinfection by-product formation of natural organic matter surrogates and treatment by coagulation, MIEX<sup>®</sup> and nanofiltration. *Water Research*, **44** (5), 1645-1653 (2010)
- Chan, A.T., and Lewis, J.A.** Electrostatically Tuned Interactions in Silica Microsphere-Polystyrene Nanoparticle Mixtures. *Langmuir*, **21**, 8576-8579 (2005)
- Chang, Y.-C. and Chen, D.-H.** Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **283** (2), 446–451 (2005)
- Ditsch, A., Lindenmann, S., Laibinis, P.E., Wang, D.I.C. et Hatton, T.A.** High-Gradient Magnetic Separation of Magnetic Nanoclusters. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44** (17), 6824–6836 (2005)
- Fearing, D. A. , Banks, J. , Guyetand, S. , Eroles, C. M. , Jefferson, B. , Wilson, D., Hillis, P., Campbell, A. T. et Parsons, S. A.** Combination of ferric and MIEX<sup>®</sup> for the treatment of a humic rich water. *Water Research*, **38** (10), 2551-2558 (2004)
- Fletcher, D.** Fine particle high gradient magnetic entrapment. *IEEE Transactions on Magnetics* **27** (4), 3655–3677 (1991)
- Fletcher, D. and Parker, M.R.** Contribution of interparticle forces to the buildup of ultrafine colloidal particles around a magnetized fiber. *Journal of Applied Physics* **57** (8), 4289-4291 (1985)
- Georgeaud, V. M., Ambrosi, J. P., Bottero, J. Y. et Rochette, P.** Lead and calcium sorption onto magnetite : similarities and differences. *Proceedings of the 8<sup>th</sup> Goldschmidt Conference*, Toulouse, 513-514 (1998)
- Gerber, R. and Birss, R. R.** *High gradient magnetic separation*. Research Studies Press. New York (1983)
- Gerber, R., Takayasu, M. et Friedlaender, F.** Generalization of HGMS theory: The capture of ultra-fine particles. *IEEE Transactions on Magnetics* **19** (5), 2115–2117 (1983)

- Hoffman, M. and Franzreb, C.** Novel repulsive-mode high gradient magnetic separator. Part I. Design and experimental results, *IEEE Transactions* **40**(2), 456-461 (2004)
- Hong, C.-Y., Jang, I.J., Horng, H.E., Hsu, C.J., Yao, Y.D. et Yang, H.C.** Ordered structures in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kerosene-based ferrofluids. *Journal of Applied Physics* **81**, 4275 (1997)
- Hovorka, O., Yellen, B., Dan, N. et Friedman, G.** Self-consistent model of field gradient driven particle aggregation in magnetic fluids. *Journal of Applied Physics* **97** (10), 10Q306 (2005)
- Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L. et Zhang, Q.** Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials* **211-212**, 317–331 (2012)
- Kabsch-Korbutowicz, M., Majewska-Nowak, K. et Winnicki, T.** Water treatment using MIEX®DOC/ultrafiltration process. *Desalination*, **221**, 338-344 (2008)
- Kalhafalla, S., and Reimers, G.** Preparation of dilution-stable aqueous magnetic fluids. *IEEE Transactions on Magnetism*, **16** (2), 178-183 (1980)
- Kramer, A.J., Janssen, J.J.M. et Perenboom, J.A.A.J.** Single-wire HGMS of colloidal particles: the evolution of concentration profiles. *IEEE Transactions on Magnetism* **26** (5), 1858–1860 (1990)
- Liu, J., Lawrence, E., Wu, A., Ivey, M., Flores, G., Javier, K., Bibette, J. et Richard, J.** Field-Induced Structures in Ferrofluid Emulsions. *Physical Review Letters* **74** (14), 2828–2831. (1995)
- Liu, J., Zhao, Z. et Jiang, G.** Coating Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water. *Environmental Science & Technology* **42** (18), 6949–6954 (2008)
- Liu, J. and Luijten, E.** Stabilization of Colloidal Suspensions by Means of Highly Charged Nanoparticles. *Physical Review Letters*, **93**, 247802-1 (2004)
- López-López, M.T., Kuzhir, P., Lacis, S., Bossis, G., González-Caballero F. et J.D.G. Durán, J.D.G.** Magnetorheology for suspensions of solid particles dispersed in ferrofluids. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **18**, S2803-S2813 (2006)
- López-López, M.T., de Vicente, J., Bossis, G. , González-Caballero, F. et Durán, J.D.G.** Preparation of stable magnetorheological fluids based on extremely bimodal iron-magnetite suspensions. *Journal of Materials Research*, **20** (4), 874-88 (2005)
- López-López, M.T., Zubarev, A.Yu. et G. Bossis, G.** Repulsive force between two attractive dipoles, mediated by nanoparticles inside a ferrofluid. *Soft Matter*, **6**, 4346-4349 (2006)
- Machado, L. C. R., Lima, F.W.J., Paniago, R., Ardisson, J. D., Sapag, K. et Lago, R. M.** Polymer coated vermiculite–iron composites: Novel floatable magnetic adsorbents for water spilled contaminants. *Applied Clay Science*, **31** (3-4), 207-215 (2006)
- Massart, R.** Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions on Magnetism* **17** (2), 1247–1248 (1981)
- Moeser, G.D., Roach, K.A., Green, W.H., Laibinis, P.E. et Hatton, T.A.** Water-Based Magnetic Fluids as Extractants for Synthetic Organic Compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **41** (19), 4739–4749 (2002)

- Moesser, G.D., Roach, K.A., Green, W.H., Alan Hatton, T. et Laibinis, P.E.** High-gradient magnetic separation of coated magnetic nanoparticles. *AIChE Journal* **50** (11), 2835–2848 (2004)
- Moffat, G., Williams, R. A., Webb, C. et Stirling, R.** Selective separations in environmental and industrial processes using magnetic carrier technology. *Mineral Engineering*, **7** (8), 1039-1056 (1994)
- Ngomsik, A.-F., Bee, A., Siaugue, J.-M., Cabuil, V. et Cote, G.** Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant. *Water Research* **40**, 1848–1856 (2006)
- Odenbach, S.** Ferrofluids—magnetically controlled suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **217** (1-3), 171-178 (2003)
- Oliveira, L. C. A., Petkowicz, D. I., Smaniotto, A. et S. B. C Pergher, S. B. C.** Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water. *Water Research*, **38** (17), 3699-3704 (2004)
- Peng, Z., Hidajat, K. et Shahabuddin, M.** Extraction of 2-hydroxyphenol by surfactant coated nanosized magnetic particles. *Korean Journal of Chemical Engineering* **20** (5), 896–901 (2003)
- Predescu, A., Matei, E, Predescu A et Berbecaru.A.** Removal efficiency on magnetite  $Fe_3O_4$  of some multicomponent systems present in sythetic aqueous solutions. *Recent Reasearchs in Communications, Electronics, signal Processing and Automatic Control. Proceedings of the 11th WSEAS International conference* (2012)
- Rocher, V., Bée, A., Siaugue, J.M. et Cabuil, V.** Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin. *Journal of Hazardous Materials*, **178** (1-3), 434-439 (2010)
- Rocher, V., Siaugue, J.-M., Cabuil, V. et Bee, A.** Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. *Water Research*, **42** (4-5), 1290–1298 (2008)
- Rosensweig, R.E.** *Ferrohydrodynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, New York (1985)
- Russell, W. B., Saville, D. A. et Schowalter, W. R.** *Colloidal dispersions*. Cambridge University Press, Cambrige (1989)
- Safarik, I. and Safarikova, M.** Magnetic techniques for the isolation and purification of proteins and peptides, *BioMagnetic Research and Technology*, **2:7** (2004)
- Shen, L., Laibinis P.E. et Hatton, T.A.** Bilayer Surfactant Stabilized Magnetic Fluids : Synthesis and Interactions at Interfaces, *Langmuir*, **15**, 447-453 (1999)
- Sigg, L., Behra, P. et Stumm W.** *Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. Dunod, Paris (2006)
- Slunjski, M., Bourke, M. et O'Leary, B.** MIEX® DOC process for removal of humics in water treatment. *Proceedings of Aquatech, Australia*. (2000)
- Svoboda, J.** *Magnetic techniques for the treatment of materials*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston (2004)
- Tadmor, R., Rosensweig, R. E., Frey, J., et Klein, J.** Resolving the Puzzle of Ferrofluid Dispersants, *Langmuir*, **16** (24), 9117-3120 (2000)

- Tohver, V., Smay, J.E., Braem, A., Braun, P. V. et Lewis, J. A.** Nanoparticles halos : A new colloid stabilization mechanism. *PNAS*, **98** (16), 8950-8954 (2001)
- Tsebers, A. O.** Thermodynamic stability of magnetofluids. *Magnitnaya Gidrodinamika, Magneto hydrodynamics*, **18**, 42-48 (1982)
- Tuutijärvi, T., Lu, J., Sillanpää, M. et Chen, G.** As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* **166** (2-3), 1415–1420 (2009)
- Viota, J.L., González-Caballero, F., Durán, J.D.G. et Delgado, A.V.** Study of the colloidal stability of concentrated bimodal magnetic fluids. *Journal of Colloidal and Interface Science*, **309**, 135-139 (2007)
- Wereley, N. M., Chaudhuri, A., Yoo, J-H., John, S., Kotha, S., Suggs, A., Radhakrishnan, R., Love, B. J. et Sudarshan, T. S.** Bidisperse Magnetorheological Fluids using Fe Particles at Nanometer and Micron Scale. *Journal of Intelligent Materials Systems and Structures*, **17**, 393-401 (2006)
- Wooding, A., Kilner, M. et Lambrick, D. B.** Studies of the Double Surfactant layer Stabilization of Water-Based Magnetic Fluids. *Journal of Colloid and Interface Surface*, **144** (1), 236-242 (1991)
- Wooding, A., Kilner, M. et Lambrick, D. B.** “Stripped” Magnetic Particles. Applications of the Double Surfactant Layer Principle in the Preparation of Water-Based Magnetic Fluids. *Journal of Colloid and Interface Surface*, **149** (1), 98-104 (1992)
- Yantasee, W., Warner, C.L., Sangvanich, T., Addleman, R.S., Carter, T.G., Wiacek, R.J., Fryxell, G.E., Timchalk, C. et Warner, M.G.** Removal of Heavy Metals from Aqueous Systems with Thiol Functionalized Superparamagnetic Nanoparticles. *Environmental Science & Technology* **41** (14), 5114–5119 (2007)
- Zborowski, M. and Chalmers, J.J.** *Magnetic cell separation*. Elsevier, Amsterdam (2008)



# CHAPITRE II

## SYNTHESE ET CARACTERISATION DE NANOPARTICULES D'OXYDE DE FER

Liste des symboles .....	35
1. SYNTHESE DE NANOPARTICULES D'OXYDE DE FER EN MILIEU AQUEUX..	37
1.1. Nanoparticules d'oxyde de fer : ferrofluide ionique (ferrofluide 1).....	37
1.2. Nanoparticules d'oxyde de fer recouvertes d'une double couche de surfactant : ferrofluide stérique (ferrofluide 2).....	39
1.3. Nanoparticules d'oxyde de fer recouvertes d'une double couche de surfactant : synthèse améliorée (ferrofluide 3).....	41
2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES FERROFLUIDES ET DES NANOPARTICULES .....	42
2.1. Mesure d'aimantation .....	43
2.1.1. Principe de mesure .....	43
2.1.2. Détermination de l'aimantation à saturation et de la susceptibilité magnétique des particules.....	45
2.1.3. Estimation de la taille des nanoparticules .....	46
2.2. Mesure de la masse volumique et de la concentration volumique .....	48
2.3. Diffusion Dynamique de la Lumière (Dynamic Light Scattering - DLS).....	48
2.4. Potentiel zêta, force ionique, longueur de Debye .....	50
2.4.1. Potentiel zêta .....	50
2.4.2. Force ionique.....	52
2.4.3. Longueur de Debye .....	52
2.5. Microscopie Electronique à Transmission (TEM) .....	53
2.5.1. Principe de fonctionnement.....	53
2.5.2. Détermination de la taille des nanoparticules.....	53
2.6. Diffraction des rayons X et Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FITR).....	54
3. CARACTERISATION DES NANOPARTICULES ET DE LEURS SUSPENSIONS (FERROFLUIDES).....	55
3.1. Ferrofluide stabilisé électrostatiquement (ferrofluide 1).....	55
3.1.1. Courbe d'aimantation .....	55

3.1.2.	Microscopie électronique à transmission (TEM).....	56
3.1.3.	Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS).....	57
3.1.4.	Potentiel zêta, force ionique, longueur de Debye.....	57
3.2.	Ferrofluide stabilisé stériquement (ferrofluide 2).....	58
3.2.1.	Courbe d'aimantation .....	58
3.2.2.	Microscopie électronique à Transmission (TEM).....	59
3.2.3.	Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS).....	60
3.2.4.	Potentiel zêta, force ionique et longueur de Debye.....	61
3.2.5.	Diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge .....	61
3.3.	Ferrofluide stabilisé stériquement (synthèse améliorée, ferrofluide 3) .....	63
3.3.1.	Courbe d'aimantation .....	63
3.3.2.	Microscopie électronique à Transmission (TEM).....	63
3.3.3.	Diffusion Dynamique de la lumière (DLS).....	64
3.3.4.	Potentiel zêta, force ionique, longueur de Debye.....	65
3.3.5.	Diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge .....	65
3.4.	Comparaison des ferrofluides synthétisés .....	67
3.4.1.	Comparaison des tailles des nanoparticules .....	67
3.4.2.	Comparaison de l'aimantation et de la susceptibilité magnétique initiale des particules .....	69
4.	CONCLUSIONS.....	71
	REFERENCES.....	73

## Liste des symboles

$A$	absorbance
$B$	induction magnétique
$B_0$	amplitude de l'induction
$c$	concentration molaire de la solution
$C$	concentration molaire des ions en solution
$d$	diamètre des particules
$d_n$	diamètre des nanoclusters
$d_{10}$	diamètre moyen en nombre des particules
$d_{43}$	diamètre moyen en volume des particules
$D$	coefficient de diffusion
$e$	charge de l'électron
$e_a$	épaisseur acide oléique
$f$	fréquence
$f(Ka)$	fonction de Henry
$g(\tau)$	fonction d'autocorrélation
$H$	champ magnétique
$H_0$	amplitude du champ
$I$	force ionique
$I$	intensité lumineuse transmise
$I_0$	intensité lumineuse de la source
$j$	flux
$k$	constante de l'hystérésimètre
$k_B$	constante de Boltzmann
$l$	largeur de la cuve
$m$	moment magnétique d'une nanoparticule
$m_f$	masse du ferrofluide
$M$	aimantation
$M_s^p$	aimantation à saturation des particules
$N$	nombre de spires
$N_a$	nombre d'Avogadro
$PdI$	indice de polydispersité
$q$	vecteur d'onde
$r$	rayon d'une particule
$r_e$	rapport d'aspect
$r_H$	rayon hydrodynamique d'une particule
$T$	température
$U_e$	mobilité électrophorétique
$V$	volume du pycnomètre
$V_p$	volume d'une particule
$z$	valence des ions

$\gamma$	perméabilité du solvant
$\varepsilon$	permittivité diélectrique
$\mathcal{E}(t)$	force électromotrice
$\varepsilon_0$	permittivité diélectrique du vide
$\zeta$	paramètre de Langevin
$\eta$	viscosité du fluide suspendant
$\kappa^{-1}$	longueur de Debye
$\zeta$	potentiel zêta
$\mu_0$	perméabilité du vide
$\mu_E$	mobilité électrophorétique
$\chi$	susceptibilité magnétique
$\chi_p$	susceptibilité magnétique des particules
$\rho$	masse volumique du ferrofluide
$\rho_l$	masse volumique de l'eau
$\rho_p$	masse volumique des particules
$\sigma$	moment magnétique par unité de masse
$\sigma_I$	conductivité électrique
$\tau$	temps caractéristique
$\phi$	fraction volumique des particules
$\Phi$	fraction volumique des nanoclusters
$\Phi_m$	flux magnétique
$\Phi_n$	fraction interne des nanoclusters
$\omega$	fréquence angulaire d'excitation

Dans ce chapitre, on décrira tout d'abord la synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer stables en solution aqueuse. Le protocole expérimental permettant d'obtenir un ferrofluide aqueux sera détaillé dans la Section 1. Nous avons obtenu deux types de ferrofluide. Les nanoparticules sont synthétisées de façon identique, mais, la stabilisation est différente. Le premier est stabilisé de façon ionique suivant la méthode de Massart (Massart, 1981) tandis que le second l'est de façon stérique (Bica et al., 2007)

Dans la Section 2 nous décrirons les différentes techniques de caractérisation utilisées pour déterminer les propriétés physiques et chimiques des ferrofluides étudiés. L'aimantation des nanoparticules sera mesurée en fonction d'un champ magnétique appliqué en utilisant un hystérésimètre. Le principe de fonctionnement de cet appareil sera détaillé. Les principes de mesure de la distribution en taille des nanoparticules par la Diffusion Dynamique de Lumière (DLS) ainsi qu'à l'aide de la Microscopie Electronique à Transmission (TEM) seront également décrits. Les particules synthétisées seront analysées par diffraction des rayons X et par spectroscopie infra-rouge pour déterminer leur composition en oxyde de fer et mettre en évidence la présence de certains groupements fonctionnels à la surface des particules.

La Section 3 présentera les résultats expérimentaux obtenus en utilisant les appareils décrits dans la première partie. Cette étude permet de caractériser les ferrofluides et les nanoparticules les composant. En particulier, on donnera la taille, le potentiel zêta ainsi que l'aimantation et la susceptibilité magnétique initiale des nanoparticules.

## **1. SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES D'OXYDE DE FER EN MILIEU AQUEUX**

Les ferrofluides, différents par la taille des nanoparticules et la méthode de stabilisation, sont préparés suivant deux protocoles. Le premier est stabilisé de manière électrostatique (ferrofluide ionique) et le second de façon entropique (ferrofluide stérique). Dans les deux cas les ferrofluides sont synthétisés par co-précipitation de sels ferreux et ferriques dans un milieu basique (Rosensweig, 1985). Une fois les nanoparticules d'oxyde de fer obtenues, celles-ci sont dispersées dans l'eau, soit par répulsion électrostatique, soit par répulsion stérique (double couche de surfactant).

### **1.1. Nanoparticules d'oxyde de fer : ferrofluide ionique (ferrofluide 1)**

La synthèse du ferrofluide s'effectue en deux étapes :

(a) la première étape est la formation des nanoparticules d'oxyde de fer. Les ions ferreux Fe(II) réagissent avec les ions ferriques Fe(III) en présence d'une solution d'ammoniaque NH<sub>4</sub>OH. Après la réaction de co-précipitation on obtient les particules d'oxyde de fer chargées négativement.

(b) la seconde étape consiste à créer une dispersion de particules dans un solvant polaire. La stabilité de la suspension colloïdale est assurée par la présence de contre-ions (Cabuil and Massart, 1987). Les particules sont alors lavées avec de l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> et ensuite dispersées dans de l'eau distillée, il en résulte un ferrofluide acide stable.

Le protocole expérimental du ferrofluide aqueux est décrit ci-dessous.

1) Préparation de la solution de chlorure de fer II : 3,97g de FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (2 mol/L) est dissous dans de l'eau distillée MilliQ.

2) Préparation de la solution de chlorure de fer III : 10,81g de FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (1 mol/L) est dissous dans de l'eau distillée MilliQ.

3) Mélange de la solution de chlorure de fer II avec la solution de chlorure de fer III : les solutions sont mélangées dans 200 mL d'eau distillée MilliQ.

4) Précipitation de l'oxyde de fer : une solution d'ammoniaque (25%, 121 mL, 2 mol/L) est ajoutée à la solution des sels de fer et le mélange résultant est agité manuellement et intensivement pendant 5 minutes. Au cours de ce mélange, se produit une réaction chimique à l'issue de laquelle l'oxyde de fer précipite sous forme de nanoparticules sphériques:



5) Lavage des nanoparticules : le bécher est placé sur un aimant permanent pour décanter les particules et enlever le surnageant. D'abord 200 mL d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> dilué (1 mol/L) sont ajoutés au précipité. Après 10 minutes d'agitation mécanique à 150 tours/minute (à l'aide d'un agitateur à pales en téflon) la solution est décantée sur l'aimant. Cette étape est répétée deux fois. Ensuite, 200 mL d'eau distillée milliQ sont ajoutés au précipité. Le mélange est agité pendant 5 minutes, puis on rajoute 200 mL d'acide nitrique dilué HNO<sub>3</sub> (1 mol/L) toujours en agitant. La solution est ensuite décantée sur l'aimant. Ce lavage, à l'eau distillée suivi d'un ajout d'acide nitrique est répété trois fois.

6) Centrifugation : le gel obtenu est centrifugé à 2000 tours/min pendant 1h.

7) Dispersion des nanoparticules : les nanoparticules récupérées après la centrifugation sont dispersées dans de l'eau distillée MilliQ à concentration volumique d'environ 1,07% vol. Le ferrofluide ainsi obtenu a une bonne stabilité colloïdale.

## **1.2. Nanoparticules d'oxyde de fer recouvertes d'une double couche de surfactant : ferrofluide stérique (ferrofluide 2)**

De manière analogue au premier ferrofluide, la synthèse des nanoparticules se fait par la co-précipitation de sels de fer di- et trivalents. Les nanoparticules sont stabilisées par une double-couche de tensioactif dérivé de l'acide oléique, selon la méthode générale élaborée au sein du groupe de L.Vekas [cf. par exemple Bica et al., 2007]. La molécule d'acide oléique présente une chaîne hydrocarbonée hydrophobe et un groupement carboxylique COOH hydrophile. Suite à l'ajout du premier tensioactif, l'acide oléique, ces groupements COOH réagissent avec les groupements Fe-O- présents sur la surface des nanoparticules. Les molécules d'acide oléique sont ainsi susceptibles de s'adsorber chimiquement par ces groupements carboxyliques sur la surface d'oxyde de fer. Les chaînes hydrocarbonées sont alors orientées vers le solvant ce qui rend la première couche de tensioactif hydrophobe.

La deuxième couche de tensioactif est nécessaire pour rendre la surface des nanoparticules hydrophile afin d'éviter leur agglomération à cause des interactions hydrophobes. Cette deuxième couche est composée de davantage de molécules d'oléate de sodium qui sont susceptibles de s'adsorber physiquement sur les molécules de la première couche. Plus exactement, les chaînes hydrocarbonées des molécules de la deuxième couche s'adsorbent sur les chaînes hydrocarbonées de la première couche par les interactions de van der Waals. Les molécules d'oléate de sodium de la deuxième couche sont ainsi orientées par leur groupement polaire COO<sup>-</sup> vers le solvant assurant la solubilité du complexe « nanoparticule-tensioactif » dans l'eau.

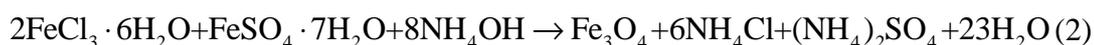
Le protocole de synthèse est détaillé ci-dessous. La préparation des nanoparticules se fait par la co-précipitation de chlorure ferrique FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O et de sulfate de fer FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O dans un milieu alcalin.

1) Préparation de la solution de chlorure de fer III: 61,2g de FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (2.9 mol/L) est dissous dans de l'eau distillée milliQ.

2) Préparation de la solution de sulfate de fer: 39g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (1,26 mol/L) est dissous dans de l'eau distillée milliQ.

3) Mélange de la solution de chlorure de fer III avec la solution de sulfate de fer.

4) Précipitation de l'oxyde de fer : 215 mL d'une solution d'ammoniaque (25%) sont ajoutés rapidement au mélange des sels et la solution résultante est agitée manuellement fortement. Les particules de magnétite sont formées selon la réaction suivante :



Il faut tenir compte du fait que la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  peut se transformer partiellement en maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pendant et après la synthèse. On abordera ce point en plus de détail lors de la caractérisation de l'oxyde de fer synthétisé [cf. Section 3]

5) Lavage des nanoparticules : le bécher est placé sur un aimant permanent pour décanter les nanoparticules. Le surnageant est enlevé et de l'eau distillée MilliQ est rajoutée avant de replacer le bécher sur l'aimant et de répéter la même étape. A chaque lavage le pH est mesuré et l'opération réitérée jusqu'à l'obtention d'un pH de 9-10. L'eau est enlevée lors du dernier lavage. On obtient ainsi une suspension concentrée de magnétite.

6) Formation de la 1<sup>ère</sup> couche de surfactant : la suspension de magnétite est chauffée jusqu'à 75°C sur une plaque électrique. Une fois les 75°C atteints, on ajoute 15 mL d'acide oléique  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$  en agitant fortement. La suspension est ensuite décantée sur l'aimant pour enlever le surnageant puis est replacée sur la plaque électrique et mélangée. Cette étape est répétée 4 à 5 fois ce qui permet d'éliminer une grande quantité d'eau et de former un gel concentré de magnétite.

7) Formation de la 2<sup>ème</sup> couche de surfactant : 15 mL d'ammoniaque (25%) sont ajoutés et mélangés à la suspension concentrée de magnétite à 75°C. Cette étape permet de former l'oléate d'ammonium qui s'adsorbe partiellement sur la surface de la première couche. Ensuite, on ajoute à la dispersion portée à la température de 75°C une solution tiède (30°C) d'oléate de sodium  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$  (18g dans 10 mL d'eau). La solution résultante est portée à ébullition deux fois sous agitation mécanique intensive. Cette étape permet l'adsorption des molécules d'oléate de sodium sur la première couche. La deuxième couche hydrophile est

ainsi formée par les molécules d'oléate provenant de l'oléate d'ammonium et de l'oléate de sodium.

**8) Filtration :** les éventuels agglomérats de particules et l'excès de mousse sont enlevés en filtrant le ferrofluide sous vide à travers un papier de filtration (Sartorius, densité  $80\text{g/cm}^2$ ).

**9) Centrifugation :** le ferrofluide est centrifugé à  $6000\text{g}$  pendant 1h. Le surnageant liquide comportant une quantité assez importante de nanoparticules ( $4,2\%$  vol) est récupéré et stocké à  $10^\circ\text{C}$  afin d'être par la suite dilué et utilisé dans les expériences sur la séparation magnétique [Chapitres III et IV].

### **1.3. Nanoparticules d'oxyde de fer recouvertes d'une double couche de surfactant : synthèse améliorée (ferrofluide 3)**

Cette synthèse est essentiellement la même que celle présentée dans la Section 1.2 ; on stabilise les nanoparticules par une double couche de tensioactif amphiphile. Ensuite, on enlève l'excès de tensioactif après le recouvrement des nanoparticules par la première couche de surfactant. Ceci est fait en lavant les nanoparticules à l'éthanol et à l'acétone. On doit être conscient que ce lavage n'empêchera pas la présence de tensioactif non-adsorbé dans le ferrofluide final (c'est-à-dire après le recouvrement de la surface par la deuxième couche de surfactant) mais permet de diminuer considérablement la concentration de tensioactif libre dans le produit final.

On suit, à quelques modifications près, le protocole élaboré par (Wooding et al., 1991), détaillé ci-dessous.

**1) Préparation de la solution de chlorure de fer III:**  $10,2\text{g}$  de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $0,8\text{ mol/L}$ ) est dissous dans de l'eau distillée MilliQ.

**2) Préparation de la solution de sulfate de fer :**  $6,5\text{g}$  de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $0,3\text{ mol/L}$ ) est dissous dans de l'eau distillée MilliQ.

**3) Mélange des solutions de chlorure de fer III et de sulfate de fer.**

**4) Précipitation d'oxyde de fer :**  $36\text{ mL}$  d'une solution d'ammoniacque ( $25\%$ ) sont ajoutés rapidement au mélange des sels et la solution résultante est agitée fortement à l'aide d'un agitateur rotatif à pales en téflon à  $650\text{ tr/min}$ .

5) Lavage des nanoparticules à l'eau distillée suivi d'une décantation magnétique jusqu'à obtenir un pH de 9-10. Lors du dernier lavage, l'eau est enlevée. On obtient ainsi une suspension de magnétite relativement concentrée.

6) Formation de la 1<sup>ère</sup> couche de surfactant : La suspension de magnétite est chauffée jusqu'à 80°C sur une plaque électrique. Une fois les 80°C atteints, on ajoute 3.3g d'acide oléique sous-agitation mécanique intense. Les nanoparticules recouvertes d'une seule couche d'acide oléique s'agglomèrent dans l'eau sous l'effet des interactions hydrophobes. Une partie sédimente tandis que l'autre partie se retrouve à la surface de l'eau.

7) Lavages du précipité : afin d'enlever l'acide oléique non adsorbé sur les nanoparticules, elles sont lavées deux fois à l'acétone, une fois à l'éthanol, puis deux fois à l'eau distillée MilliQ et finalement avec une solution d'ammoniaque ( $4 \cdot 10^{-2}$  mol/L, 40 mL) pour avoir un pH de 10.

8) Formation de la 2<sup>ième</sup> couche de surfactant : 40 mL d'eau distillée MilliQ sont ajoutés au précipité ainsi lavé. Le bécher est chauffé à 60 °C sous agitation mécanique à 400 tours/minute. 5g de solution aqueuse d'oléate d'ammonium de concentration massique 10%w est rajouté goutte à goutte pendant 10min afin d'adsorber les ions oléate sur la surface de la première couche.

Le ferrofluide ainsi obtenu a une concentration relativement faible en nanoparticules (1,34 %vol) et est stocké à 10°C afin d'être par la suite dilué et utilisé dans les expériences sur l'adsorption des ions de  $Ni^{2+}$  sur la surface de nanoparticules [Chapitre V].

## **2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES FERROFLUIDES ET DES NANOPARTICULES**

Dans cette section on décrira brièvement les techniques et les méthodes de caractérisation telles que les mesures d'aimantation, de potentiel zêta et de distribution en taille des particules par la diffusion dynamique de lumière (DLS). On décrira également la microscopie électronique à transmission (TEM), la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge.

## 2.1. Mesure d'aimantation

### 2.1.1. Principe de mesure

L'aimantation d'un ferrofluide est déterminée à l'aide d'un appareil qui génère des champs magnétiques suffisamment élevés pour arriver jusqu'à l'aimantation à saturation de l'échantillon, c'est à dire l'aimantation pour laquelle les moments magnétiques des nanoparticules sont tous orientés strictement dans la direction du champ magnétique appliqué. Nous avons utilisé un hystérésimètre M2000/M2000S développé par le laboratoire de Magnétisme du CNRS de Meudon. Le schéma de principe de l'appareil est présenté sur la Figure 1.

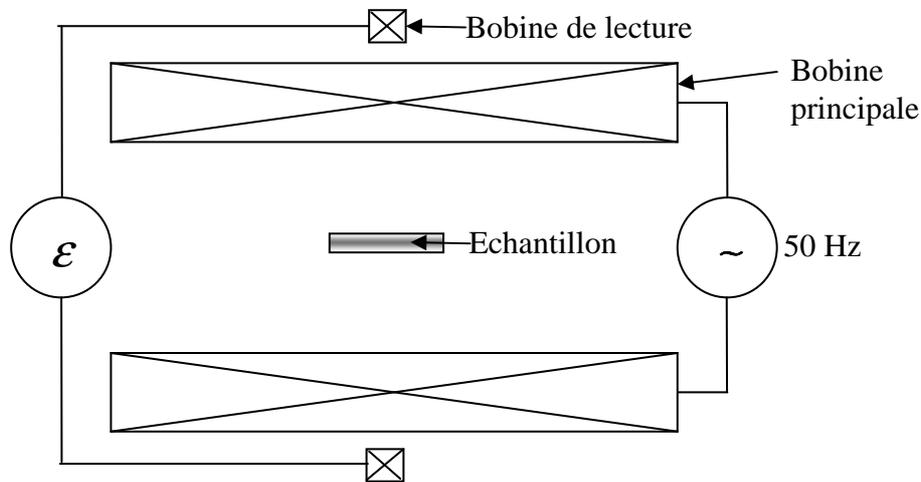


Figure 1 : Schéma de principe de l'hystérésimètre

Cet appareil comporte une bobine principale, alimentée par un courant électrique alternatif d'une fréquence  $f=50\text{Hz}$  et d'une intensité très élevée pouvant atteindre 100A durant quelques fractions d'une seconde. La bobine principale génère ainsi une répartition d'un champ magnétique alternatif dont le vecteur d'induction au point  $\mathbf{r}$  de l'espace est donné par, à l'instant  $t$  est :

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}_0(\mathbf{r}) \cos \omega t \quad (3)$$

où  $\mathbf{B}_0(\mathbf{r}) = \mu_0 \mathbf{H}_0(\mathbf{r})$  est l'amplitude de l'induction,  $\mathbf{H}_0$  l'amplitude de l'intensité du champ,  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  H/m la perméabilité magnétique du vide et  $\omega = 2\pi f$  la fréquence angulaire d'excitation.

Le champ appliqué induit un moment magnétique dans un échantillon placé au milieu de la bobine principale. Si le temps de relaxation magnétique de l'échantillon est bien

inférieur au temps de variation du champ, environ 0,02 s, son moment magnétique suit la variation du champ sans décalage temporel et sa valeur instantanée,  $m(t)$  est une fonction de la valeur instantanée du champ :

$$m(t) = m(H_0 \cos \omega t) \quad (4)$$

Dans le cas limite des faibles champs, le moment magnétique est directement proportionnel au champ appliqué ce qui impose :  $m(t) \propto \cos \omega t$ . Dans le cas des champs plus forts, le moment magnétique est une fonction non-linéaire du champ appliqué, ce qui fera apparaître des harmoniques supérieures du signal  $m(t)$ .

La variation temporelle du moment magnétique de l'échantillon induira autour de lui une répartition de champ  $\mathbf{B}^*(\mathbf{r},t)$  directement proportionnel à  $m(t)$ . L'induction du champ magnétique résultant est ainsi la somme du champ initial,  $\mathbf{B}(\mathbf{r},t)$ , généré par la bobine principale et du champ  $\mathbf{B}^*(\mathbf{r},t)$  induit par l'échantillon. Le flux magnétique à travers une section transversale  $S$  donnée de la bobine est alors égal à :

$$\Phi_m = \iint_S (\mathbf{B}(\mathbf{r},t) + \mathbf{B}^*(\mathbf{r},t)) \cdot \mathbf{n} dS = \alpha_1 \cos \omega t + \alpha_2 m(t) \quad (5)$$

avec  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  les constantes dépendant de la géométrie de l'appareil.

Une autre bobine, non alimentée par un courant électrique et appelée la bobine de lecture, est placée à l'extérieur de la bobine principale de manière coaxiale avec cette dernière. La variation du flux magnétique induit, d'après la loi de Faraday, une force électromotrice dans la bobine de lecture :

$$\mathcal{E}(t) = -N \frac{d\Phi_m}{dt} = \alpha_1 N \omega \sin \omega t - \alpha_2 N \frac{dm}{dt} \quad (6)$$

Avec  $N$  étant le nombre de spires de la bobine de lecture. Le premier terme de cette équation vient de la variation du champ appliqué et le second terme vient du moment magnétique de l'échantillon. Lors d'une mesure, le signal temporel  $\mathcal{E}(t)$  induit dans la bobine de lecture en présence de l'échantillon aimanté est enregistré puis c'est le signal  $\mathcal{E}_0(t)$  en absence de l'échantillon qui est enregistré et soustrait du premier signal. La différence des deux signaux ne dépend que du moment magnétique de l'échantillon :

$$\Delta \mathcal{E}(t) = \mathcal{E}(t) - \mathcal{E}_0(t) = -\alpha_2 N \frac{dm}{dt} \quad (7)$$

Ensuite, l'appareil reconstruit la variation temporelle du moment magnétique par intégration du signal  $\Delta \mathcal{E}(t)$  :

$$m(t) = k_a \int_{\pi/(2\omega)}^t \Delta \mathcal{E}(t) dt \quad (8)$$

avec  $k_a = -1/(N\alpha_2)$ , une constante de l'appareil. Finalement, l'appareil trace la dépendance paramétrique du moment magnétique  $m(t)$  (ou plutôt de sa densité volumique  $M$ , appelée aimantation) en fonction de l'intensité du champ appliqué,  $H(t) = H_0 \cos \omega t$ . Le graphe résultant permet de visualiser le cycle d'hystérésis magnétique de l'échantillon,  $M(H)$ , d'où le nom de l'appareil - hystérésimètre. La constante de l'appareil  $k_a$  peut être facilement étalonnée par une mesure sur un échantillon de propriétés magnétiques connues.

### 2.1.2. Détermination de l'aimantation à saturation et de la susceptibilité magnétique des particules

A partir des courbes d'aimantation de la poudre d'oxyde de fer obtenues avec l'hystérésimètre on peut déterminer l'aimantation à saturation des nanoparticules. Si le champ magnétique fourni par la bobine principale est suffisamment élevé pour saturer complètement le moment magnétique des particules, leur aimantation à saturation,  $M_S^p$ , est trouvée comme la valeur du plateau de saturation de la courbe d'aimantation  $M(H)$ . Dans le cas contraire, l'aimantation à saturation  $M_S^p$  peut être calculée comme étant l'ordonnée à l'origine de la dépendance de l'aimantation en fonction de l'inverse du champ magnétique, cette dépendance étant tracée pour des valeurs  $H/M \gg 1$  (Rosensweig, 1985).

L'aimantation de la poudre mesurée par l'hystérésimètre,  $\sigma$ , représente un moment magnétique par unité de masse, le moment magnétique des nanoparticules par unité de volume  $M$  est calculé comme :

$$M = \rho_p \sigma \quad (9)$$

où  $\rho_p$  la masse volumique des particules, comprise entre la masse volumique de la maghémite et de la magnétite :  $\rho_p \approx 4,8-5,2 \text{ g/cm}^3$ .

Les courbes d'aimantation des ferrofluides permettent de trouver la susceptibilité magnétique initiale des ferrofluides, définie comme la pente à l'origine de la courbe  $M(H)$  :

$$\chi = \left( \frac{dM}{dH} \right)_{H=0} \quad (10)$$

Cette grandeur traduit la capacité des particules à s'aimanter en présence d'un champ magnétique faible. La susceptibilité magnétique est calculée à partir des courbes d'aimantation des ferrofluides et non à partir des courbes d'aimantation des poudres pour

s'affranchir des interactions entre les particules. Dans un milieu dilué, les interactions magnétiques entre les particules sont moins fortes qu'au sein d'une poudre.

La susceptibilité magnétique initiale des particules est estimée comme le rapport de la susceptibilité du ferrofluide sur la concentration volumique  $\phi$  du ferrofluide :

$$\chi_p \approx \frac{\chi}{\phi} \quad (11)$$

Cette estimation reste valable pour des ferrofluides relativement dilués,  $\phi < 0,05$ , lorsqu'on peut négliger les interactions entre nanoparticules qui peuvent faire apparaître les termes en  $\phi^2$  et d'ordre supérieur dans la dépendance  $\chi(\phi)$ .

Dans le cas des ferrofluides stabilisés stériquement, la courbe d'aimantation des poudres donne la valeur de l'aimantation à saturation des nanoparticules recouvertes d'acide oléique (particule composite):  $M_{part-composite} = \rho_{part-composite} \sigma$  où  $M_{part-composite}$  et  $\rho_{part-composite}$  représentent l'aimantation et la masse volumique des particules recouvertes d'acide oléique. L'aimantation à saturation du cœur magnétique, c'est à dire des nanoparticules nues (sans acide oléique) est estimée en tenant compte de l'épaisseur de la chaîne carbonée de l'acide oléique.

L'aimantation à saturation du cœur magnétique  $M_{cœur}$  s'écrit :

$$M_{cœur} = M_{mes} \left[ \rho_p + \rho_a \frac{(1-\phi)}{\phi} \right] \quad (12)$$

où  $\rho_a$  est la masse volumique de l'acide oléique et  $\phi$  la fraction volumique du cœur magnétique à l'intérieur de la nanoparticule recouverte :  $\phi = (d/(d+2e_a))^3$  où  $d$  est le diamètre de la nanoparticule, pris égal au diamètre moyen en volume de la distribution en taille de TEM [cf. Eq (21)] et  $e_a$  est l'épaisseur de la chaîne carbonée de l'acide oléique. Cette longueur est prise comme étant la longueur de la chaîne qui est de 2 nm (Rosensweig., 1985).

### 2.1.3. Estimation de la taille des nanoparticules

Il est possible de déterminer la taille des nanoparticules isolées qui constituent le ferrofluide à partir de la courbe d'aimantation. Les nanoparticules du ferrofluide ionique (ferrofluide 1) sont monodomaines et plus ou moins isolées [cf. Figure 3]. Le rayon moyen  $r_n$  des nanoparticules de ce ferrofluide est ainsi estimé à partir de sa susceptibilité initiale par une méthode proposée par Rosensweig (1985).

Plus précisément, l'aimantation d'un ferrofluide dilué est donnée par la loi de Langevin (Rosensweig, 1985) :

$$M = \phi M_s^p \left( \coth \xi - \frac{1}{\xi} \right) \quad (13a)$$

$$\xi = \frac{\mu_0 m_p H}{k_B T} \quad (13b)$$

où  $\xi$  est le paramètre de Langevin,  $m_p = M_s^p V_p$  est le moment magnétique d'une nanoparticule d'un diamètre  $d_n$  et de volume  $V_p = \pi d_n^3 / 6$ ,  $k_B \approx 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température absolue. En faisant un développement limité de l'aimantation  $M$  pour  $H$  petit on obtient la susceptibilité magnétique initiale du ferrofluide:

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H} = \frac{\phi M_s^p \mu_0 m}{3 k_B T} = \frac{\pi \phi \mu_0 (M_s^p)^2 d_n^3}{18 k_B T} \quad (14)$$

On en déduit ainsi le diamètre des nanoparticules :

$$d_n = \left( \frac{18 \chi k_B T}{\pi \phi \mu_0 (M_s^p)^2} \right)^{1/3} \quad (15a)$$

La formule (13a) permet d'estimer le diamètre d'un cœur magnétique de nanoparticules sans prendre en compte la double couche de surfactant dans le cas des ferrofluides stabilisés stériquement. De plus, dans le cas réel de nanoparticules polydisperses en taille, l'équation (15a) donne un diamètre moyen dit « magnétique » déterminé comme (Rosensweig, 1985) :

$$\langle d \rangle_{magn} = \left( \frac{\sum n_i d_i^6}{\sum n_i d_i^3} \right)^{1/3} \equiv d_{63}^{1/3} \quad (15b)$$

Ce diamètre peut être assez différent du diamètre moyen en nombre  $\langle d \rangle_n = \sum n_i d_i / \sum n_i$ , où  $n_i$  est le nombre de particules par unité de volume ayant le diamètre  $d_i$ . Il existe des méthodes de reconstruction de la distribution en taille des nanoparticules à partir des mesures de la susceptibilité initiale du ferrofluide [cf. par exemple Chantrell et al. (1978) ; Pshenichnikov et al. (1996)]. Cependant une estimation grossière par l'équation (15a) est considérée suffisante pour nos besoins sachant qu'elle est plutôt complémentaire à la détermination plus précise de la distribution en taille à partir des images de microscopie électronique et de la diffusion dynamique de la lumière [cf. Sections 3.1.2 et 3.1.3].

## 2.2. Mesure de la masse volumique et de la concentration volumique

La masse volumique du ferrofluide synthétisé est déterminée en utilisant un pycnomètre. Cet appareil permet de mesurer la masse d'un liquide pour un volume de liquide donné et ainsi d'en déduire la densité. Le pycnomètre est constitué d'un petit ballon en verre de volume précis sur lequel s'adapte un bouchon contenant un tube capillaire. Le liquide doit entièrement remplir le ballon et le capillaire. La mesure du poids avant et après remplissage du pycnomètre permet d'en déduire la masse du ferrofluide  $m_f$  correspondant au volume connu  $V=5.491 \text{ cm}^3$ , soit la masse volumique:

$$\rho = \frac{m_f}{V} \quad (16)$$

Connaissant la masse volumique du ferrofluide il est possible d'estimer la concentration volumique correspondante en négligeant, dans le cas du ferrofluide stérique, la densité de la double couche de surfactant :

$$\phi = \frac{\rho - \rho_l}{\rho_p - \rho_l} \quad (17)$$

avec  $\rho_l \approx 1 \text{ g/cm}^3$  la masse volumique de l'eau et  $\rho_p \approx 4,8-5,2 \text{ g/cm}^3$  la masse volumique des particules de magnétite

## 2.3. Diffusion Dynamique de la Lumière (Dynamic Light Scattering - DLS)

La diffusion dynamique de lumière permet de mesurer la distribution en taille de particules relativement petites soumises à un mouvement brownien. L'appareil de mesure émet un faisceau laser qui traverse une suspension diluée de nanoparticules. Lorsque le faisceau arrive sur une nanoparticule, la lumière est diffusée dans toutes les directions à cause de la différence d'indice de réfraction avec le solvant. Un récepteur placé à un angle de  $90^\circ$  par rapport à la source laser récolte l'intensité de lumière diffusée par plusieurs nanoparticules au cours du temps. Comme les particules browniennes se déplacent continuellement de manière aléatoire, l'intensité de la lumière diffusée varie ainsi d'un point à un autre du récepteur au cours du temps. On obtient ainsi des interférences constructives et destructives (image de speckle) dont l'intensité moyenne,  $I(t)$  est mesurée au cours du temps  $t$ .

L'intensité diffusée  $I(t)$  varie rapidement pour de petites particules (qui bougent rapidement) et lentement pour de grosses particules (qui bougent lentement). Le taux de

variation de l'intensité diffusée nous renseigne donc sur la taille des particules. Ce taux est donné par la fonction d'auto-corrélation :

$$g(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I^2(t) \rangle} = \frac{\lim_{T \gg \tau} \int_0^T I(t)I(t+\tau)dt}{\lim_{T \gg \tau} \int_0^T I^2(t)dt} \quad (18)$$

où  $\tau$  est le temps de corrélation. A partir des mesures de l'intensité, l'appareil calcule cette fonction pour des temps de corrélations différents. D'après la théorie de Siegert (Chu, 1991), la fonction d'auto-corrélation est reliée à la taille des particules par l'expression suivante :

$$g(\tau) = \beta_0 + (1 - \beta_0) \exp(-2q^2 D \tau) \quad (19a)$$

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_h} \quad (19b)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion des particules de diamètre hydrodynamique  $d_h$ ,  $\eta$  la viscosité du solvant,  $q$  le nombre d'onde et  $\beta_0$  le coefficient instrumental dépendant du détecteur de lumière diffusée de l'appareil.

Dans le cas de nanoparticules parfaitement monodisperses, un fit de la fonction d'auto-corrélation donnée par l'équation (19a) permet de déterminer tout de suite leur diamètre hydrodynamique  $d_h$ . Dans le cas d'une distribution polydisperse, les particules de taille différente possèdent un coefficient de diffusion différent. La fonction d'auto-corrélation est ainsi pondérée par les intensités relatives  $X_j = I_j / \sum_j I_j$  diffusées par des particules ayant le coefficient de diffusion  $D_j$  et le diamètre hydrodynamique  $d_j$ :

$$g(\tau) = \beta_0 + (1 - \beta_0) \sum_j X_j \exp(-2q^2 D_j \tau) \quad (20a)$$

$$D_j = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_j} \quad (20b)$$

A l'aide du logiciel qui pilote l'instrument, on effectue un fit de la fonction  $g(\tau)$  par l'équation (20a) pour un ensemble de valeurs  $D_j$  données et on en déduit les intensités relatives  $X_j$ . On obtient ainsi la distribution de taille en intensité. Le logiciel peut convertir cette distribution en distribution en volume de particules (fraction volumique relative de particules ayant le diamètre hydrodynamique  $d_j$ ) et en distribution en nombre (nombre relative de particules ayant le diamètre  $d_j$ ) en utilisant la théorie de Mie de la diffusion de lumière. Nous utiliserons surtout la distribution en volume, la conversion de la distribution en intensité

en distribution en volume étant plus précise. Le diamètre moyen en volume obtenu sera utilisé comme caractéristique principale de la distribution de taille :

$$\langle d \rangle_v = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \equiv d_{43} \quad (21)$$

avec  $n_i$ , le nombre de particules par unité de volume ayant le diamètre  $d_i$ .

Une manière plus rapide d'obtenir une information sur le degré de polydispersité des particules consiste à représenter le second terme de l'équation (20a) comme une fonction cumulée et d'en déduire l'indice de polydispersité :

$$Pdl = \frac{\langle (D - \langle D \rangle)^2 \rangle}{\langle D \rangle^2} \quad (22)$$

Cet indice est une grandeur sans dimension jouant le rôle d'indicateur du degré de polydispersité des particules, avec  $\langle D \rangle$  le coefficient de diffusion moyen des particules et  $\langle (D - \langle D \rangle)^2 \rangle$  le second moment central de la fonction de distribution des coefficients de diffusion. Des valeurs de  $Pdl < 0,08$  correspondent à des particules quasi-monodisperses et des valeurs  $Pdl > 0,7$  à une distribution très large.

Notons que le diamètre hydrodynamique mesuré prend en compte les couches des molécules du solvant adsorbées. Dans le cas d'une suspension agrégée  $d_h$  est le diamètre des agrégats plutôt que celui des particules isolées. En complément de la microscopie électronique, les mesures par DLS permettent ainsi de juger sur l'état de dispersion/agrégation des nanoparticules étudiées.

L'appareil utilisé pour mesurer la distribution de taille des nanoparticules est le Zétasizer Nano ZS de marque Malvern. Les cuves utilisées sont des cuves en quartz. Le ferrofluide à analyser est dilué avec de l'eau distillée MilliQ à la concentration volumique  $\phi = 0,005\%$ , pour être suffisamment transparent.

## 2.4. Potentiel zêta, force ionique, longueur de Debye

### 2.4.1. Potentiel zêta

Une nanoparticule en suspension possède d'habitude une charge de surface. Celle-ci dépend de la nature de la particule, du fluide suspendant ainsi que du pH. Le développement des charges à la surface de la particule affecte la distribution des ions dans le liquide

environnant cette dernière. Autour de chaque particule il existe ainsi une double couche électrique, responsable de la répulsion électrostatique entre particules. Cette double couche est constituée d'une couche interne appelée couche de Stern dans laquelle les contre-ions sont fortement liés à la surface et une couche externe diffuse où les ions sont libres de leur mouvement. A l'intérieur de cette seconde couche, il existe une limite appelé plan de glissement à l'intérieur de laquelle les ions et la particule forme une entité stable. Lors du mouvement de la particule, les ions limités par le plan de glissement se déplacent solidairement avec la particule, même si leur position à l'intérieur de ce plan (et en dehors de la couche de Stern) ne reste pas figée à cause du mouvement brownien. Les ions présents au delà de la couche de glissement ne suivent pas le mouvement de la particule. Le potentiel électrique au plan de glissement est appelé le potentiel zêta. Sa valeur nous renseigne indirectement sur la stabilité colloïdale de nanoparticules. Une valeur absolue élevée du potentiel zêta (dans la pratique  $|\zeta| > 30 \text{ mV}$ ) indique une forte charge de la surface ; on s'attend à une répulsion électrostatique suffisante pour assurer la stabilité de la suspension colloïdale. Par contre, pour une faible valeur absolue du potentiel zêta les interactions électrostatiques sont faibles ; la stabilité devrait être assurée par un autre mécanisme, comme la répulsion stérique pour les particules recouvertes d'un tensioactif.

La mesure du potentiel zêta se fait en mesurant la vitesse  $v$  de déplacement des nanoparticules chargées en suspension sous l'effet d'un champ électrique  $E$ . La mesure est faite par la vélocimétrie laser à effet Doppler. La vitesse  $v$  est gouvernée par l'équilibre des forces hydrodynamiques et électrostatiques exercées sur la particule. Le bilan de ces forces permet de relier la vitesse  $v$  ou plutôt la mobilité électrophorétique au potentiel zêta (Russel et al., 1989) :

$$\mu_E = \frac{v}{E} = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon\zeta F(\kappa r_n)}{3\eta} \quad (23)$$

où  $\varepsilon_0=8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$  est la permittivité diélectrique du vide,  $\varepsilon$  la permittivité diélectrique relative du solvant,  $\eta$  la viscosité du solvant et  $F(\kappa r_n)$  - la fonction d'Henry. Cette fonction s'exprime à partir des intégrales exponentielles et varie dans la plage  $1 \leq F(\kappa r_n) \leq 1,5$ . La valeur inférieure, 1, correspond à des grandes couches diffuses (approximation de Huckel) et la valeur supérieure, 1,5 à des couches diffuses minces (approximation de Smoluchowsky).

Les mesures du potentiel zêta des nanoparticules sont réalisées en fonction du pH de la suspension à l'aide d'un Malvern ZêtaSizer Nano ZS. La cuve est constituée d'un capillaire en forme de U avec deux électrodes aux extrémités, permettant d'appliquer une différence de

potentiel. Les ferrofluides sont dilués jusqu'à une fraction volumique des particules,  $\phi=0,005\%$ .

### 2.4.2. Force ionique

La force ionique d'une solution mesure les interactions mutuelles des ions présents à l'intérieur de celle-ci. Elle reliée à la concentration molaire  $C_i$  des ions de type « i » et à leur valence  $z_i$  par l'expression suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (24)$$

Dans nos expériences, une grande variété d'ions est présente dans les ferrofluides. Malheureusement leur quantité ne peut pas être précisément contrôlée pendant les synthèses à cause des nombreux lavages des nanoparticules. Une estimation de la force ionique peut cependant être effectuée à partir de la mesure de la conductivité électrique  $\sigma_I$  de la suspension et simultanément du potentiel zêta à l'aide du Malvern ZêtaSizer Nano ZS. On utilise la relation empirique suivante entre la force ionique et la conductivité (Lind et al., 1959 ; Russell, 1976):

$$I = 1,5 \cdot 10^{-5} \sigma_I \quad (25)$$

où  $I$  est mesurée en mol/L et  $\sigma_I$  en  $\mu\text{Sm/cm}$ .

### 2.4.3. Longueur de Debye

La longueur de Debye représente l'épaisseur caractéristique de la double couche. Elle est directement reliée à la force ionique obtenue à partir de la mesure de la conductivité.

$$\kappa^{-1} = \left( \frac{\epsilon_0 \epsilon k_B T}{e^2 \sum_i n_i z_i^2} \right)^{1/2} = \left( \frac{\epsilon_0 \epsilon k_B T}{2 \cdot 10^{-3} N_a e^2 I} \right)^{1/2} \quad (26)$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température absolue,  $e \approx 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$  la charge de l'électron,  $N_a \approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  le nombre d'Avogadro,  $n_i = 10^{-3} N_a C_i$  le nombre d'ions « i » par unité de volume,  $n_i$  est mesuré en  $\text{m}^{-3}$  et  $C_i$  la concentration molaire en mol/L.

L'équation (26) nous montre que l'épaisseur de la double couche est d'autant plus petite que la concentration des ions ou la force ionique est plus forte. La stabilité d'une suspension est ainsi reliée à la force ionique. Si celle-ci est trop élevée (en pratique  $I > 0,1$  mol/L) les particules risquent de s'agréger sous l'effet des forces de van der Waals car leur double couche est trop mince et n'assure pas une répulsion efficace. Au contraire, une faible concentration d'ions dans la solution ou une faible force ionique assurent une épaisseur

suffisante de la double couche pour écarter les nanoparticules à des distances relativement importantes où les forces de courte portée de van der Waals sont négligeables.

## **2.5. Microscopie Electronique à Transmission (TEM)**

### **2.5.1. Principe de fonctionnement**

La microscopie électronique à transmission permet d'observer des objets de tailles bien inférieures aux longueurs du spectre visible, comme c'est le cas pour nos nanoparticules.

Pour cela, on bombarde l'échantillon à analyser avec un faisceau d'électron. Les électrons sont émis par effet thermoïonique lors d'un chauffage d'une pointe d'hexaboride de lanthane  $\text{LaB}_6$  sous une différence de potentiel de 200 kV. Les électrons libérés par la pointe sont accélérés par la différence de potentiel appliquée. Le faisceau est focalisé par des lentilles magnétiques. L'ensemble de ces lentilles ont les fonctions analogues à celles d'un microscope optique. Un diaphragme, placé en aval, permet de contrôler le flux d'électrons arrivant sur l'échantillon. Le faisceau d'électrons arrive sur l'échantillon et interagit avec les atomes de ce dernier. Une partie du faisceau traverse l'échantillon et passe au travers d'une lentille qui forme l'image de l'échantillon. L'image est alors projetée sur un écran phosphorescent qui transforme l'image électronique en image optique. Une bonne cohérence optique du faisceau permet de diminuer l'aberration chromatique et ainsi d'obtenir une meilleure résolution des images.

### **2.5.2. Détermination de la taille des nanoparticules**

Pour prendre des images TEM, on étale une goutte de ferrofluide sur une grille de cuivre recouverte de formvar (polymère laissant passer le faisceau d'électrons). L'acquisition des photographies se fait à l'aide d'un microscope TEM de la marque JEOL JEM 1400 équipé d'une caméra numérique SIS Morada en utilisant un grandissement de  $2.10^5$ .

A partir de plusieurs clichés on peut réaliser un histogramme des diamètres des nanoparticules, ou autrement dit, déterminer la distribution de taille. Pour ce faire, nous traitons les images à l'aide d'un logiciel ImageJ. La procédure consiste à séparer les nanoparticules du bruit de fond et à éliminer d'éventuels agrégats en imposant un critère de sphéricité compris entre 0,5 et 1. Le logiciel calcule ensuite le rapport d'aspect  $r_e$  (ratio de l'axe le plus grand sur le plus petit axe) de toutes les particules restantes, élimine encore les particules de rayon  $r_e > 1,6$  et déduit, pour les particules non-éliminées, leur diamètre moyen égal à la racine carrée du produit des deux axes. Finalement, les particules sont séparées en

plusieurs classes de taille. On obtient ainsi un histogramme du nombre relatif  $X_i$  de particules en fonction du diamètre  $d_i$ .

A partir de cet histogramme, il est possible de calculer le diamètre moyen en volume,  $\langle d \rangle_V = d_{43}$ , des nanoparticules en faisant la moyenne arithmétique en volume selon l'équation (21).

Nous avons besoin d'estimer le diamètre moyen en volume pour le comparer avec celui obtenu par DLS. Cette comparaison nous donnera une bonne indication sur l'état d'agrégation de nanoparticules.

## **2.6. Diffraction des rayons X et spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FITR)**

La diffraction des rayons X est utilisée pour caractériser la nature et la structure des matériaux cristallisés. Un cristal est composé d'atomes placés de façon périodique. Lorsqu'il est irradié par un faisceau de rayons X, le cristal diffuse les rayons et crée sur un écran une figure de diffraction correspondant à sa structure cristalline. Grâce à cette mesure il est donc possible de déterminer la structure cristalline des particules.

Pour identifier les molécules présentes à la surface de la particule et vérifier la composition des particules on utilise la spectroscopie infra-rouge. La spectroscopie infra-rouge (IR) permet de caractériser la structure d'un composé en étudiant les vibrations des atomes qui le constituent. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement IR par le matériau analysé. Lorsque la fréquence IR est proche de la fréquence de vibration d'une liaison de la molécule donnée, celle-ci va absorber le rayonnement IR ce qui résultera en une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Ainsi, les pics présents sur le spectre d'intensité correspondent aux vibrations des groupements fonctionnels du matériau.

La diffraction des rayons X et la spectroscopie infra-rouge ne sont réalisées que pour les ferrofluides stabilisés stériquement. Cette analyse est faite pour ces deux ferrofluides (ferrofluides 2 et 3) car l'étude de la séparation magnétique est faite avec le ferrofluide 2 et l'étude de l'adsorption des ions nickel est réalisée avec le ferrofluide 3. Afin de s'assurer que les particules des deux ferrofluides sont de même nature il est important d'analyser les spectres de ces deux échantillons pour déterminer la composition de l'oxyde de fer et pour connaître les groupements fonctionnels présents à la surface des particules.

Avant d'effectuer les mesures, les ferrofluides sont mis à l'étuve à 70°C pendant une journée pour évaporer l'eau. Une fois l'évaporation complète de l'eau, les particules sont lavées à l'acétone pour enlever l'excédent d'acide oléique, gênant pour les mesures. La deuxième couche de surfactant est désorbée des nanoparticules tandis que la première couche reste adsorbée. Les particules sont ensuite remises à l'étuve à 70°C pendant 30min pour enlever les dernières traces d'eau.

Pour les mesures infra-rouges, les nanoparticules sont préparées de la même façon que pour la diffraction des rayons X avec une dernière étape qui consiste à mélanger la poudre séchée à une poudre de bromure de potassium KBr qui n'absorbe pas dans l'infra-rouge et permet d'augmenter l'intensité réfléchiée par la poudre à analyser.

Les mesures de diffraction de rayons X ont été faites à l'Ecole des Mines de Paris, site de Sophia Antipolis, en collaboration avec Gabriel Monge. L'instrument utilisé est un diffractomètre à rayons X PANalytical, le modèle est XPert PRO et la source de rayons X utilisée est la raie  $K\alpha_1$  du cuivre.

### **3. CARACTERISATION DES NANOPARTICULES ET DE LEURS SUSPENSIONS (FERROFLUIDES)**

#### **3.1. Ferrofluide stabilisé électrostatiquement (ferrofluide 1)**

##### **3.1.1. Courbe d'aimantation**

La courbe d'aimantation des particules est représentée sur la Figure 2. Elle ne présente pas d'hystérésis. Lorsque les particules sont soumises à un champ magnétique externe elles s'aimantent jusqu'à acquérir une aimantation maximale (aimantation à saturation). L'aimantation redevient nulle lorsque le champ magnétique n'est plus appliqué. L'aimantation à saturation des particules calculée avec la formule (9) est  $M_s^p=321,6$  kA/m. Les susceptibilités magnétiques initiales des particules constituant les trois ferrofluides sont estimées à partir des courbes d'aimantation des ferrofluides synthétisés et non pas à partir des courbes d'aimantation des poudres pour s'affranchir des interactions entre les particules. Ces courbes ne sont pas présentées car leur allure est similaire aux courbes d'aimantation des poudres, elles ne présentent pas d'hystérésis. La susceptibilité magnétique des particules est

calculée à partir de l'équation (11) et de la courbe d'aimantation du ferrofluide synthétisé de fraction volumique  $\phi=1,07 \cdot 10^{-2}$ , elle est de  $\chi_p=12,9$ .

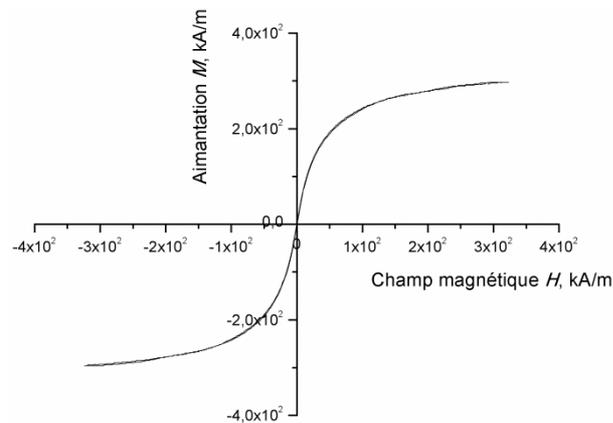


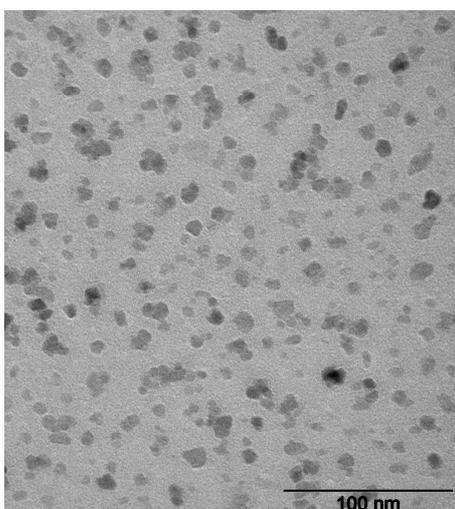
Figure 2 : Courbe d'aimantation des particules du ferrofluide ionique (ferrofluide 1) obtenue par hystérésimètre

Le diamètre moyen magnétique des particules est estimée à  $\langle d \rangle_{\text{magn}} \approx 9 \text{ nm}$  à partir de la valeur  $\chi=0,138$  de la susceptibilité magnétique initiale du ferrofluide en utilisant l'équation (15).

### 3.1.2. Microscopie électronique à transmission (TEM)

L'échantillon est observé en TEM. La Figure 3a représente une photographie d'un des clichés. On voit que les nanoparticules ont une forme assez irrégulière et semblent légèrement agrégées.

a)



b)

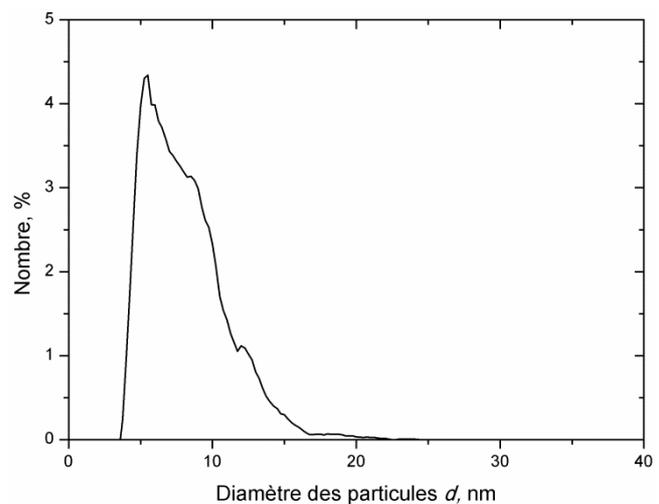


Figure 3 : Photographie de Microscopie Electronique à Transmission (TEM) du ferrofluide ionique (ferrofluide 1) (a) et distribution de taille en nombre des nanoparticules obtenue par TEM (b)

La distribution en taille obtenue à partir de l'analyse des clichés par le logiciel ImageJ est représentée sur la Figure 3b, elle s'étend de 4 à 20 nm. Les diamètres moyens en nombre et en volume [Eq (21)] sont estimés à  $\langle d \rangle_N \approx 8$  nm et  $\langle d \rangle_V \approx 11$  nm, respectivement. Nous ferons la comparaison des tailles des nanoparticules obtenues par les différentes méthodes dans la Section 3.4.1 .

### 3.1.3. Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS)

La distribution de taille en volume est tracée sur la Figure 4. On observe une distribution caractérisée par un indice de polydispersité  $Pdl \approx 0,27$  déterminé à partir de l'analyse des cumulants [c.f. Eq (22)] Cette valeur indique un degré moyen de polydispersité des particules. Le diamètre hydrodynamique moyen en volume des nanoparticules est de  $\langle d \rangle_V \approx 18$  nm.

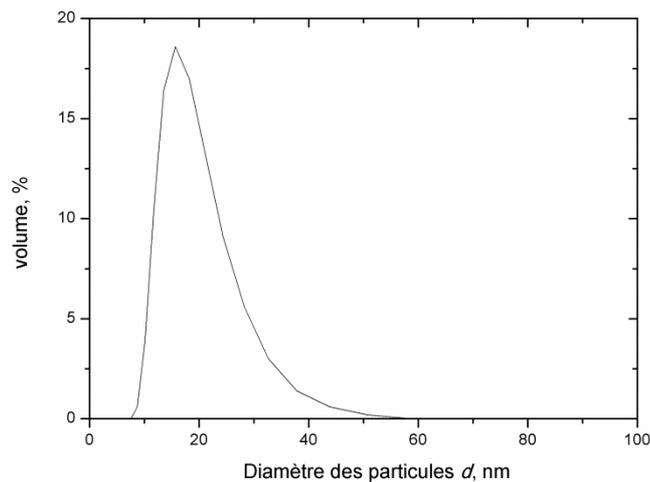


Figure 4: Distribution en taille des nanoparticules du ferrofluide ionique (ferrofluide 1) obtenue par Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS)

### 3.1.4. Potentiel zêta, force ionique, longueur de Debye

Les charges surfaciques mesurées sont positives et correspondent à un potentiel zêta  $\zeta = +47$  et à un pH=4 pour une fraction volumique  $\phi = 0,005\%$  ainsi que  $\zeta = +49$  mV et à un pH=3,1 pour  $\phi = 0,16\%$ . Un pH acide de la solution est dû à la présence de groupements hydroxyles à la surface des particules. De plus la valeur absolue du potentiel zêta est supérieure à 30 mV ce qui doit assurer une répulsion électrostatique suffisamment forte entre les particules et donc une bonne stabilité en milieu aqueux. La conductivité électrique  $\sigma_I$  et la force ionique  $I$ , dépendent de la concentration en nanoparticules. Pour le ferrofluide le plus

dilué ( $\phi=0,005\%$ ) elles sont  $\sigma_F=170 \mu\text{S}/\text{cm}$  et  $I=2,6.10^{-3} \text{ mol}/\text{L}$  tandis que pour le ferrofluide plus concentré ( $\phi=0,16\%$ ) les valeurs sont supérieures d'un ordre de grandeur, notamment  $\sigma_F=990 \mu\text{S}/\text{cm}$  et  $I=20.10^{-3} \text{ mol}/\text{L}$ . Cette différence est attribuée au fait que la concentration en ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et en ions fer diminue avec la dilution. Pour les deux dilutions la force ionique est inférieure à  $20.10^{-3} \text{ mol}/\text{L}$ , et est considérée comme étant suffisamment faible pour éviter l'écrantage des charges situées à la surface des particules. Les longueurs de Debye, estimées à l'aide de l'équation (26), sont respectivement de 6,1 nm et de 2,5 nm. Ces valeurs seront répertoriées dans le Tableau 1 de la Section 3.4 où nous les comparons avec les valeurs respectives des autres ferrofluides.

## 3.2. Ferrofluide stabilisé stériquement (ferrofluide 2)

### 3.2.1. Courbe d'aimantation

L'aimantation de l'échantillon en fonction du champ magnétique appliqué est représentée sur la Figure 5. La courbe ne présente pas d'hystérésis ce qui montre l'absence d'aimantation rémanente et de champ coercitif. A partir de cette courbe on obtient l'aimantation de saturation des particules recouvertes d'acide oléique.

Lors du séchage de la poudre la deuxième couche d'acide oléique est désorbée mais la première couche reste à la surface de la particule. Il est donc nécessaire de prendre en compte l'épaisseur de cette couche d'acide oléique pour obtenir l'aimantation à saturation du cœur magnétique, c'est à dire des nanoparticules nues (sans acide oléique). L'aimantation de saturation du cœur magnétique pour ces ferrofluides stériques (ferrofluide 2 et 3) est donnée par l'équation (12). On obtient pour l'aimantation à saturation du cœur magnétique des particules  $M_s^p=360 \text{ kA}/\text{m}$ . Cette valeur est inférieure à l'aimantation à saturation massique de la maghétite ( $382 < M_s < 406 \text{ kA}/\text{m}$ ). Cette différence est due à l'effet de surface des particules, l'aimantation à saturation des particules augmente avec la taille de celles-ci et n'est maximale qu'à partir d'une certaine valeur du diamètre (Smolensky et al., 2013). L'aimantation à saturation des particules est inférieure à celle du matériaux massiques (Vuong et al., 2012). La susceptibilité magnétique initiale des particules est obtenue à partir de la courbe d'aimantation du ferrofluide de concentration  $\phi=4,2.10^{-2}$  et est égale à  $\chi_p=18,6$ .

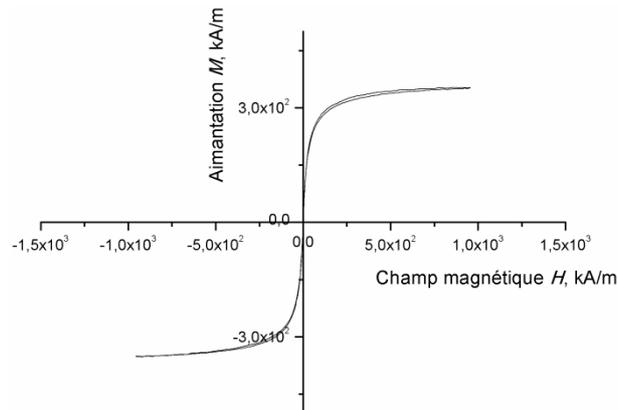


Figure 5: Courbe d'aimantation du cœur magnétique des particules du ferrofluide stérique (ferrofluide 2) obtenue par hystérésimètre

### 3.2.2. Microscopie électronique à Transmission (TEM)

Sur la photographie de la Figure 6 on voit que les nanoparticules forment des clusters de forme irrégulière, de taille comprise entre 50 et 70 nm. La présence d'agrégats est probablement due à une cinétique non-contrôlée de la réaction d'adsorption de la deuxième couche de surfactant sur les nanoparticules. Il est possible que cette deuxième couche soit déposée non pas autour des nanoparticules isolées mais autour des agrégats formés à cause des interactions hydrophobes entre les nanoparticules portant la première couche hydrophobe. Une telle agrégation des ferrofluides stabilisés avec l'acide oléique a été mise en évidence sans pour autant en expliquer la cause (Bica et al. 2007).

Cependant la présence des nanoclusters (agrégat de nanoparticules) dans l'échantillon n'a pas d'effet important sur la stabilité de celui-ci. La suspension ne sédimente pas pendant au moins un an. De plus les nanoclusters montrent une efficacité de capture magnétique nettement plus importante que les nanoparticules isolées comme on le verra dans la Section III-1.4.

Sur l'histogramme de la Figure 6 on voit que la distribution en taille s'étend de 4nm à 20nm. Le diamètre moyen en nombre est  $\langle d \rangle_N \approx 11$  nm et le diamètre moyen en volume est  $\langle d \rangle_V \approx 13$  nm

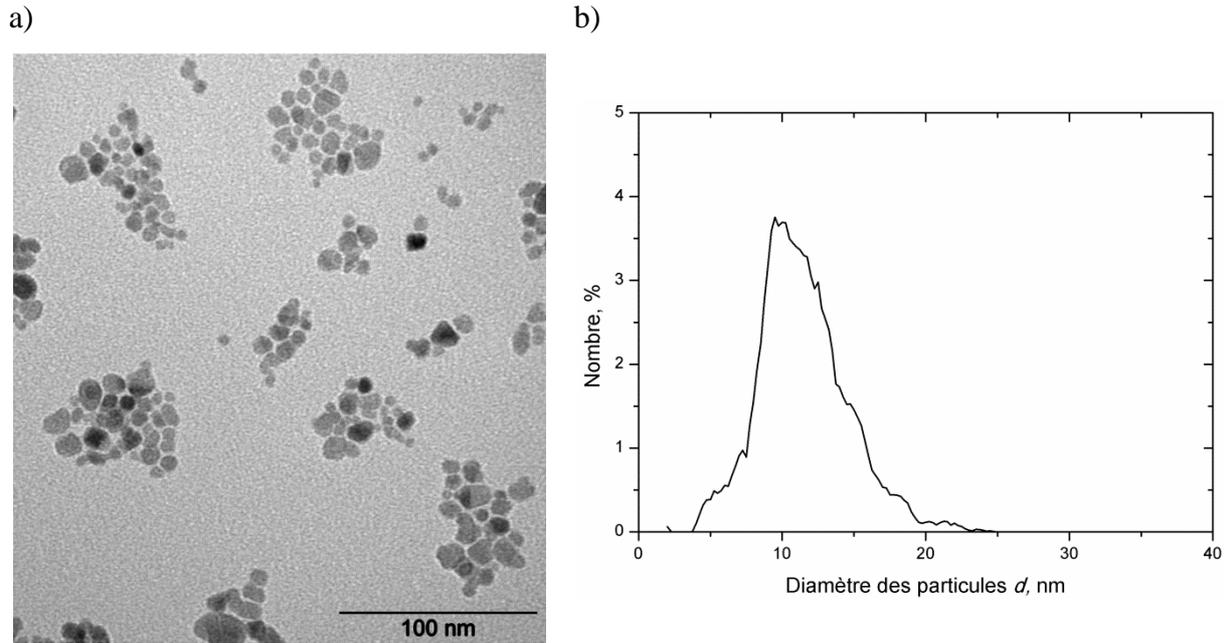


Figure 6 : Photographie de Microscopie Electronique à Transmission (TEM) du ferrofluide stérique (ferrofluide 2) (a) et distribution de taille en nombre des nanoparticules obtenue par l'analyse des images TEM (b)

### 3.2.3. Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS)

La mesure du diamètre hydrodynamique est effectuée pour une concentration volumique en nanoparticules égale à  $\phi=0,005\%$ . La Figure 7 donne la distribution en taille, celle-ci est étalée avec un indice de polydispersité de 0,20. Le diamètre hydrodynamique moyen en volume est de  $\langle d \rangle_V \approx 62$  nm, il correspond au diamètre des agrégats de nanoparticules observés par la microscopie électronique.

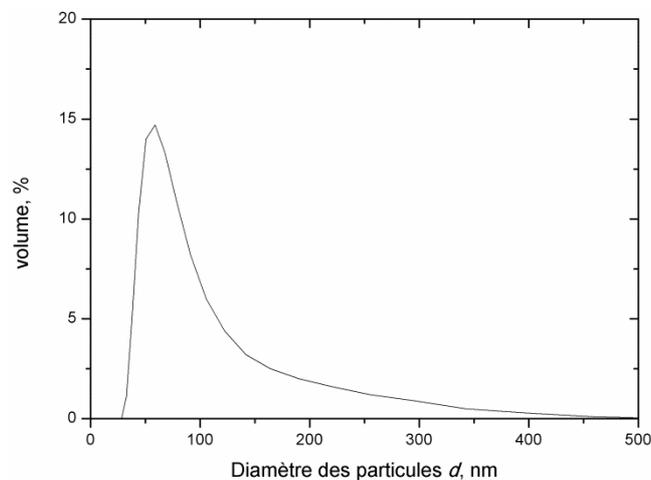


Figure 7: Distribution en taille des particules du ferrofluide stérique (ferrofluide 2) par Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS)

### 3.2.4. Potentiel zêta, force ionique et longueur de Debye

La mesure du potentiel zêta est réalisée pour deux concentrations volumiques en nanoparticules (0,005% et 0,16%). Le potentiel zêta est respectivement égale à -59 mV à pH=8,3 et à -57 mV à pH=9,5. Des valeurs négatives de la charge spécifique montre que le pH de la solution est basique et qu'il existe une dissociation des groupes acides à la surface de la particule. Les conductivités électriques et les forces ioniques sont égales, pour le ferrofluide le plus dilué ( $\phi=0,005\%$ ), à  $\sigma_F=280 \mu\text{Sm/cm}$  et  $I=4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  et pour le ferrofluide le plus concentré ( $\phi=0,16\%$ ) à  $\sigma_F=450 \mu\text{Sm/cm}$  et  $I=6,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ . La force ionique est inférieure à 0,01 mol/L. Les longueurs de Debye sont égales à 4,8 nm et 3,8 nm. Ces valeurs sont comparables avec le diamètre moyen des nanoparticules (13 nm). La double couche électrique est donc relativement épaisse. Cependant, même avec la présence de la double couche de surfactant, elle n'assure pas une stabilité parfaite des nanoparticules : dès la synthèse elles sont rassemblées sous forme de clusters dont la taille est d'un ordre de grandeur plus élevé que celle des nanoparticules isolées.

### 3.2.5. Diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge

Le diagramme obtenu en diffraction des rayons X est présenté sur la Figure 8. Celui-ci présente plusieurs pics de diffraction. Les pics présents sur le diffractogramme sont caractéristiques de la maghémite et de la magnétite. Les valeurs d'angle de diffraction correspondent à la fiche JCPDS No 39-1346 de la maghémite et à la fiche JCPDS No 19-0629 de la magnétite. Ces valeurs sont très proches pour les deux types d'oxyde de fer. On n'est donc pas capable de discerner la magnétite et la maghémite dans ce spectre. La spectroscopie infrarouge pourrait résoudre ce problème.

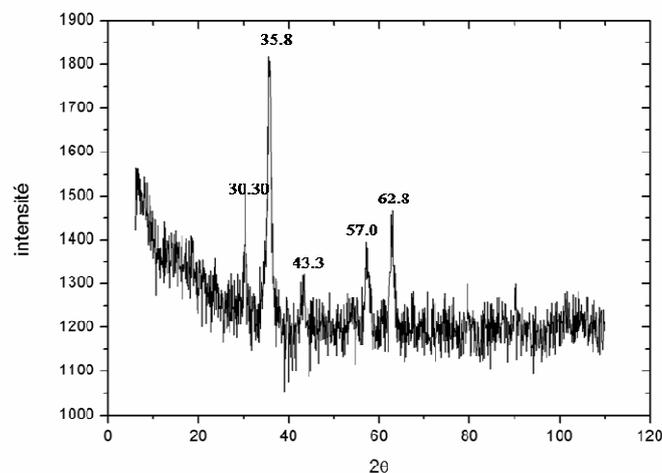


Figure 8 : Diffraction des rayons X du ferrofluide stérique (ferrofluide 2)

Le spectre infra-rouge est présenté sur la Figure 9. Il possède trois séries de pics. La première série, à gauche du spectre, est constituée de deux pics. Le premier à  $q=2924\text{ cm}^{-1}$  caractérise l'élongation asymétrique du groupement  $\text{CH}_2$  et le second à  $q=2852\text{ cm}^{-1}$ , l'élongation symétrique de ce même groupement  $\text{CH}_2$ . Les trois pics constituant la deuxième série au milieu du spectre sont caractéristiques de la vibration d'élongation du groupement  $\text{C}=\text{O}$  à  $q=1703\text{ cm}^{-1}$ , de la vibration d'élongation asymétrique du groupement  $\text{C}-\text{O}-\text{O}$  à  $q=1568\text{ cm}^{-1}$  et de la vibration d'élongation symétrique du même groupement à  $q=1424\text{ cm}^{-1}$ . Les pics observés dans les deux premières séries correspondent aux groupements fonctionnels de l'acide oléique recouvrant des particules de magnétite (Zhang et al., 2006). La dernière série toute à droite du spectre caractérise les oxydes de fer. Le pic observé à  $q=615\text{ cm}^{-1}$  caractérise la maghémite (Jarlbring et al., 2005). La magnétite présente un spectre avec une large bande localisée à  $580\text{-}590\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'un épaulement vers  $700\text{ cm}^{-1}$  (Daou et al., 2010). Le spectre présente cette large bande ainsi que l'épaulement à  $700\text{ cm}^{-1}$ , ce qui montre que les particules ont une composition intermédiaire entre la maghémite et la magnétite.

Les deux premières séries montrent bien la présence d'oléate sur les particules  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^-$  possédant les groupement  $\text{CH}_2$  et un ion  $\text{COO}^-$ . En effet, le spectre d'un oxyde de fer non recouvert par de l'acide oléique ne présente pas ces pics (Raman et al., 1991).

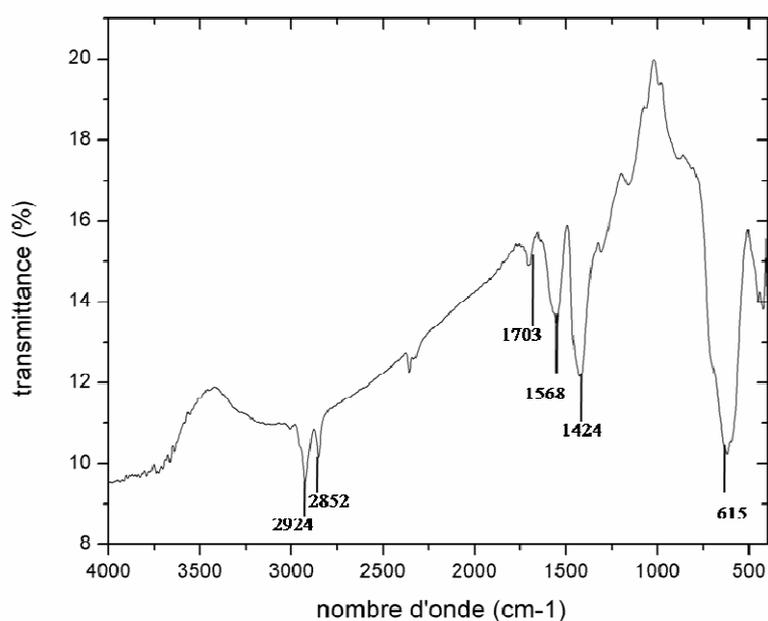


Figure 9: Spectre infra-rouge du ferrofluide stabilisé de façon stérique (ferrofluide 2)

### 3.3. Ferrofluide stabilisé stériquement (synthèse améliorée, ferrofluide 3)

#### 3.3.1. Courbe d'aimantation

La courbe d'aimantation des particules est présentée sur la Figure 10. L'aimantation à saturation des particules est calculée en prenant en compte la présence d'acide oléique. Elle est de  $M_s^p=387$  kA/m. Les nanoparticules synthétisées avec l'élimination de l'excès du surfactant après l'adsorption de la première couche ont une aimantation à saturation similaire à celle obtenue pour le ferrofluide stabilisé avec un excès de tensio-actif et ne présentent pas de rémanence magnétique. La susceptibilité initiale des particules est calculée à partir de la courbe d'aimantation du ferrofluide de fraction volumique  $\phi=1,34.10^{-2}$ , elle est de  $\chi_p=16,9$ . Celle-ci est similaire à celle des particules stabilisées stériquement avec excès de surfactant (ferrofluide 2). Ainsi, la modification de la double couche de surfactant ne modifie pas les propriétés magnétiques des particules magnétiques.

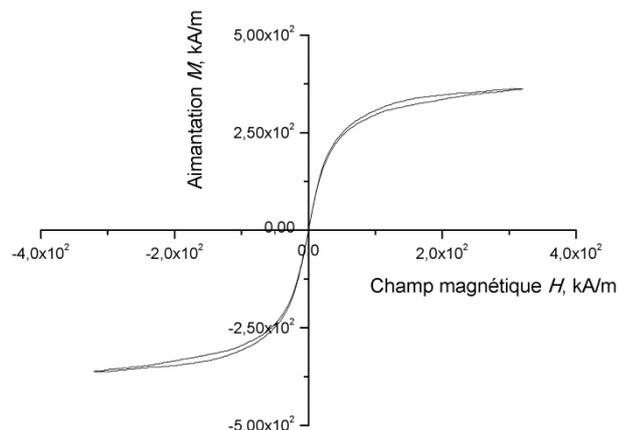


Figure 10 : Courbe d'aimantation du cœur magnétique des particules du ferrofluide stérique (synthèse améliorée, ferrofluide 3) obtenue par hystérésimètre

#### 3.3.2. Microscopie électronique à Transmission (TEM)

Une photographie obtenue par TEM des nanoparticules est présentée sur la Figure 11. On voit que les particules sont agrégées sous forme de nanoclusters de taille moyenne égale à 50 nm. La distribution de taille, calculée à partir des images TEM, est présentée sur la Figure 11. Elle s'étend de 6 nm à 22 nm avec un diamètre en nombre  $\langle d \rangle_N \approx 12$  nm et en volume  $\langle d \rangle_V \approx 15$  nm.

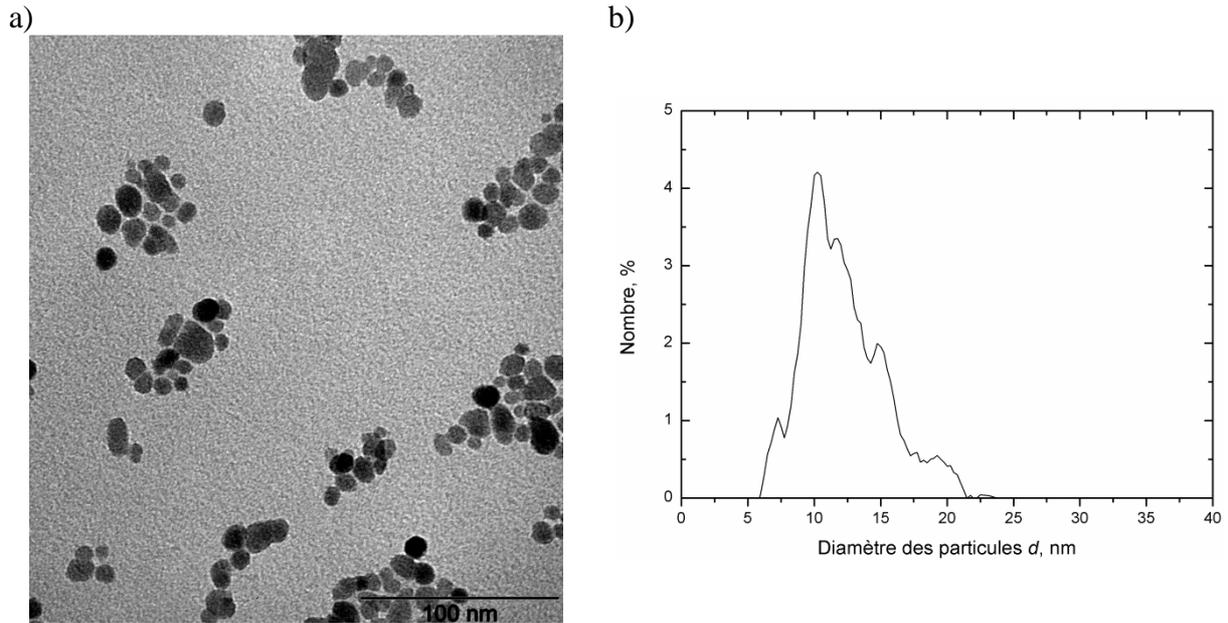


Figure 11 : Photographie de Microscopie Electronique à Transmission (TEM) du ferrofluide stérique (synthèse améliorée, ferrofluide 3) (a) et distribution de taille en nombre des nanoparticules obtenue par TEM (b)

### 3.3.3. Diffusion Dynamique de la lumière (DLS)

La distribution en taille des particules constituant le ferrofluide 3 est représentée sur la Figure 12. Celle-ci a un indice de polydispersité de  $PdI=0,4$ . Cette valeur est plus élevée que pour les ferrofluides 1 et 2. La distribution de taille est donc plus étalée. Le diamètre hydrodynamique moyen en volume est de  $\langle d \rangle_v \approx 35$  nm ce qui est approximativement trois fois supérieur au diamètre moyen des nanoparticules isolées. Ceci confirme l'existence des nanoclusters observés par la microscopie électronique. Cependant la taille moyenne des nanoclusters est d'environ deux fois inférieure à celle des nanoclusters du ferrofluide 2. Les nanoclusters du ferrofluide 3 ont encore une bonne efficacité de captage magnétique et ont une surface spécifique deux fois supérieure aux nanoclusters du ferrofluide 2. Ceci est un avantage pour appliquer ces nanoclusters à la décontamination de l'eau par assistance magnétique.

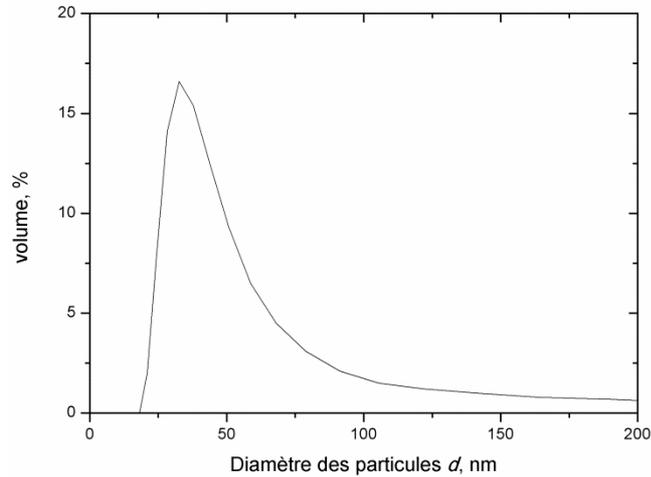


Figure 12 : Distribution en volume des particules stabilisées stériquement (synthèse améliorée, ferrofluide 3) obtenue par DLS

### 3.3.4. Potentiel zêta, force ionique, longueur de Debye

La mesure faite avec le zêtasizer donne un potentiel zêta de  $\zeta = -56$  mV pour le ferrofluide de concentration volumique  $\phi = 5.10^{-3}\%$ , et de  $\zeta = -53$  mV pour la concentration en nanoparticules de  $\phi = 0,16\%$ . Les charges superficielles sont négatives ce qui est cohérent avec des valeurs de pH basiques. Les conductivités électriques et les forces ioniques sont respectivement de  $\sigma_F = 144$   $\mu\text{S}/\text{cm}$ ,  $I = 2,2.10^{-3}$  mol/L pour  $\phi = 5.10^{-3}\%$  et de  $\sigma_F = 552$   $\mu\text{S}/\text{cm}$ ,  $I = 8,3.10^{-3}$  mol/L pour  $\phi = 0,16\%$ . La différence de forces ioniques est due à la dilution du ferrofluide qui provoque une diminution de concentration des ions en solution. Les longueurs de Debye sont respectivement de 6,5 et 3,4. Ces valeurs sont proches de celles obtenues pour le ferrofluide 2. La double couche électrique ainsi que la double couche stérique n'empêche pas l'agrégation mais les nanoclusters du ferrofluide 3 sont quand même plus petits que ceux du ferrofluide 2.

### 3.3.5. Diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge

Le diffractogramme RX est présenté sur la Figure 13. Les pics montrent que les particules du ferrofluide sont composées de magnétite et de maghémite au vu des comparaisons avec les fiches JCPDS 39-1346 (maghémite) et JCPDS 19-0629 (magnétite). Comme dans le cas du ferrofluide 2, il est impossible de distinguer la magnétite de la maghémite sur ce diffractogramme, on procède donc à l'analyse du spectre infrarouge.

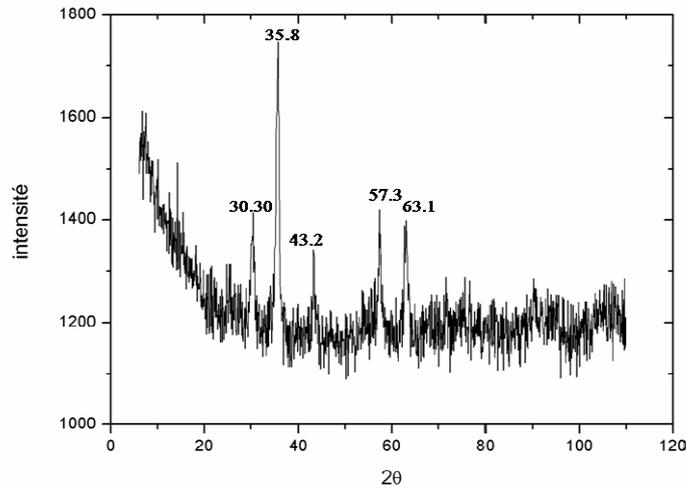


Figure 13 : Diffractogramme RX du ferrofluide stabilisé stériquement (synthèse améliorée, ferrofluide 3)

Le spectre infra-rouge du ferrofluide est présenté sur la Figure 14. Trois séries de pics sont observées. La première série, à gauche du spectre, caractérise l'élongation asymétrique ( $2921\text{ cm}^{-1}$ ) et symétrique ( $2851\text{ cm}^{-1}$ ) de  $\text{CH}_2$ . La deuxième série, au milieu du spectre, montre la vibration d'élongation  $\text{C}=\text{O}$  à  $1700\text{ cm}^{-1}$ , la vibration d'élongation assymétrique de  $\text{COO}^-$  à  $1560\text{ cm}^{-1}$  et le pic à  $1426\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de  $\text{C-O-O}$ . La dernière série, à droite du spectre, caractérisée par les pics à  $718$ ,  $694$ ,  $632$  et  $587\text{ cm}^{-1}$ , correspondent à la maghémite (Jarlbring et al., 2005). Comme pour le ferrofluide 2 le spectre présente une bande vers  $580\text{-}590\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'un épaulement vers  $700\text{ cm}^{-1}$ , qui est caractéristique de la magnétite. On peut conclure que le diffractogramme des rayons X et le spectre infrarouge mettent en évidence la présence de maghémite et de magnétite dans les particules ainsi que le recouvrement des particules par des ions oléate comportant les groupes  $\text{CH}_2$  et l'ion  $\text{COO}^-$ .

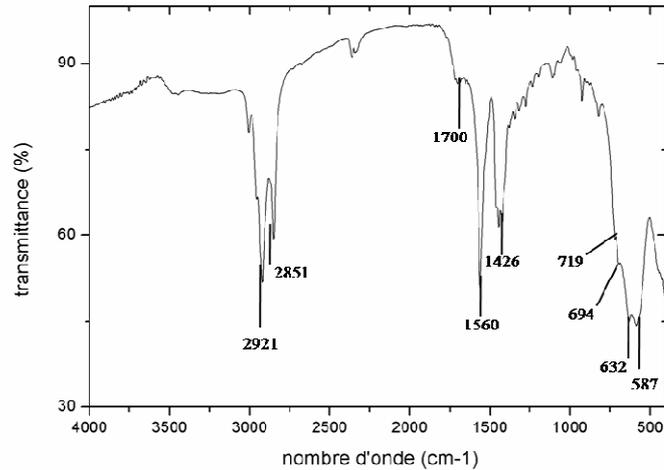


Figure 14 : Spectre infra-rouge du ferrofluide stabilisé stériquement (synthèse améliorée, ferrofluide 3)

### 3.4. Comparaison des ferrofluides synthétisés

Le Tableau 1 donne la masse volumique des ferrofluides synthétisés ainsi que les propriétés électriques de la surface des nanoclusters pour les trois ferrofluides mesurées pour deux concentrations différentes :  $\phi=5.10^{-3}\%$  et  $1,6.10^{-1}\%$ . Ces valeurs montrent que les nanoclusters sont stables en milieu aqueux.

Tableau 1: Propriétés électrostatiques de la surface des nanoclusters

Ferrofluide synthétisé	Fraction volumique	pH de la suspension	Conductivité électrique $\sigma_b$ , $\mu\text{Sm/cm}$	Potentiel zêta $\zeta$ , mV	Force ionique $I$ , mmol/L	Longueur de Debye $\kappa^{-1}$ , nm
Ionique (ferrofluide1)	0,005	4	170	+47	2,6	6,1
	0,16	3,1	990	+49	15	2,5
Stérique (ferrofluide2)	0,005	8,3	280	-59	4,2	4,8
	0,16	9,5	450	-57	6,8	3,8
Stérique amélioré (ferrofluide3)	0,005		144	-56	2,2	6,5
	0,16		522	-53	8,3	3,4

#### 3.4.1. Comparaison des tailles des nanoparticules

Le diamètre moyen des particules obtenu par la distribution en taille de la microscopie électronique à transmission et de la diffusion dynamique de la Lumière sont données dans le

Tableau 2. Pour le ferrofluide 1, la taille est également donnée à partir des courbes d'aimantation. Les ferrofluides ont des distributions en taille de particule relativement proches d'après les résultats de la Microscopie Electronique à Transmission. Celle-ci s'étend de 4 à 20 nm avec un diamètre moyen en volume de 11 nm pour le ferrofluide stabilisé électrostatiquement, de 13 nm pour le ferrofluide stérique et de 15 nm pour le ferrofluide stérique amélioré. Cependant on voit sur les photographies que les deux ferrofluides stabilisés stériquement présentent des agrégats de l'ordre de 40 à 70 nm tandis que le ferrofluide ionique est légèrement agrégé (on observe des doublets/triplets de particules au lieu d'agrégats comportant une dizaine de particules dans son diamètre). La formation des agrégats dépend de la façon dont les nanoparticules ont été stabilisées. La présence d'acide oléique favorise leur formation, sans pour autant diminuer la stabilité de la suspension. Ce phénomène a déjà été mis en évidence sans en expliquer la cause (Bica et al., 2007).

Tableau 2 : Taille des nanoparticules calculée à partir de la susceptibilité des ferrofluides, de la Microscopie Electronique à Transmission (TEM) et de la Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS)

Ferrofluide synthétisé	Taille des particules par susceptibilité magnétique $\langle d \rangle_{mag} = d_{63}^{1/3}$ nm	Tailles des particules par TEM		Taille des particules par DLS		
		diamètre moyen en nombre $\langle d \rangle_N = d_{10}$ nm	diamètre moyen en volume $\langle d \rangle_V = d_{43}$ nm	diamètre moyen en volume $\langle d \rangle_V = d_{43}$ , nm	diamètre moyen en intensité « z-average », nm	indice polydispersité <i>PdI</i>
Ionique (ferrofluide 1)	9	8	11	18	25	0,27
Stérique (ferrofluide 2)	x	11	13	62	82	0,2
Stérique améliorée (ferrofluide 3)	x	12	15	35	77	0,4

Les mesures faites en Diffusion Dynamique de Lumière pour une concentration volumique en nanoparticules de 0,005% donnent des diamètres plus importants car cette technique donne le diamètre hydrodynamique, lequel prend en compte la couche de solvation et l'agrégation des particules. Ainsi pour le ferrofluide ionique le diamètre est de  $\langle d \rangle_V = 18nm$ , soit 1,6 fois plus élevé que celui obtenu à partir de l'histogramme de

Microscopie Electronique à Transmission. Cette mesure montre bien l'état légèrement agrégé de la suspension. Pour le ferrofluide stérique, la taille en Diffusion Dynamique de Lumière est 5 fois plus élevée que la taille obtenue par microscopie. Cette différence montre bien l'agrégation du ferrofluide avec la formation de nanoclusters de diamètre de 62 nm. Cette taille est en accord avec les photographies de Microscopie Electronique à Transmission. Le ferrofluide 3 présente un diamètre hydrodynamique 1,5 fois plus faible. Cette différence peut être due au nombre de particules par agrégat plus important pour le ferrofluide 2. La différence de taille des nanoclusters peut être due à la cinétique différente de la formation de la deuxième couche de surfactant lors des deux types de synthèse.

Pour les deux ferrofluides stériques, la fraction volumique interne des nanoclusters  $\Phi_n$  est estimée de l'ordre de  $\Phi_n \approx 0.5$  à partir des images TEM [Figures 6a et 11a]. De ce fait, la concentration volumique des nanoclusters  $\Phi$  dans la suspension est plus élevée que celle des nanoparticules composant les clusters :  $\phi$ . Les deux concentrations sont reliées par la relation :

$$\Phi = \frac{\phi}{\Phi_c} \quad (27)$$

### 3.4.2. Comparaison de l'aimantation et de la susceptibilité magnétique initiale des particules

La Figure 15 représente l'aimantation normalisée (rapport de l'aimantation des particules sur l'aimantation à saturation de celles-ci) en fonction du champ magnétique. Les particules constituant les trois ferrofluides ont le même comportement et ne présentent pas d'hystérésis. Ainsi, en absence de champ magnétique l'aimantation des particules est nulle, puis elle augmente en présence d'un champ magnétique jusqu'à atteindre son maximum et redevient nulle lorsque le champ magnétique n'est plus appliqué. Dans le cas du ferrofluide ionique, pour lequel les nanoparticules ont un diamètre proche de 10 nm et sont faiblement agrégées, les particules sont superparamagnétiques, c'est à dire qu'elles possèdent un moment magnétique dont la valeur absolue est constante mais dont l'orientation change continuellement à cause de l'agitation thermique. En absence de champ magnétique, le vecteur du moment magnétique moyen des nanoparticules est alors nulle. Lors de l'application du champ magnétique les nanoparticules tendent à aligner leur moment magnétique dans la direction du champ magnétique. Le ferrofluide acquiert une aimantation non-nulle qui dépend de l'orientation des moments magnétiques de chaque nanoparticule. A fort champ magnétique, tous les moments sont parfaitement alignés avec le champ. Il en

résulte une aimantation à saturation qui ne dépend que de la fraction volumique des nanoparticules et de l'aimantation à saturation de ces dernières.

Dans le cas des ferrofluides stériques les nanoparticules sont agrégées et forment des nanoclusters composés de particules superparamagnétiques. Les nanoclusters se comportent qualitativement de la même manière que les particules du ferrofluide ionique. La différence quantitative vient du fait que les nanoparticules composant les nanoclusters interagissent fortement les unes avec les autres en amplifiant le champ magnétique local auquel elles sont soumises. Il en résulte une susceptibilité magnétique initiale plus élevée pour les nanoclusters que pour les nanoparticules isolées (du ferrofluide ionique) qui ne sont pas soumises à de fortes interactions dipolaires entre elles. Cette différence est observée dans le Tableau 3 où l'on résume les propriétés magnétiques des nanoparticules issues des trois synthèses différentes.

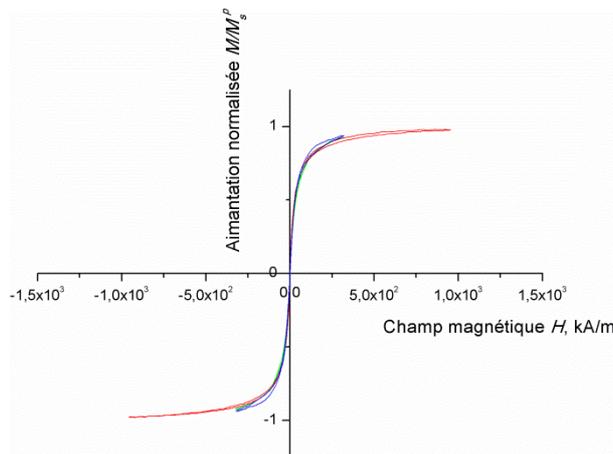


Figure 15 : Aimantation normalisée des cœurs magnétiques des trois ferrofluides en fonction du champ magnétique (rouge : ferrofluide stabilisé de façon stérique, bleu : ferrofluide stérique amélioré et en vert : ferrofluide stabilisé de façon ionique).

Tableau 3 : Aimantation à saturation et susceptibilité magnétique des nanoparticules

Ferrofluide synthétisé	Aimantation à saturation des particules $M_{s,p}$ kA/m	Susceptibilité magnétique des particules $\chi_p$
Ionique (ferrofluide 1)	321,6	12,9
Stérique (ferrofluide 2)	360	18,6
Stérique améliorée (ferrofluide 3)	387	16,9

Le Tableau 3 donne les propriétés des nanoparticules des trois ferrofluides synthétisés. L'aimantation à saturation des particules est inférieure à l'aimantation massique de la maghémite qui est comprise entre 382 et 406 kA/m. Cette différence est due à l'effet de surface. L'aimantation à saturation des particules dépend de leur taille et celle-ci, même à sa valeur maximale, reste inférieure à celle d'un matériau massique. L'aimantation à saturation plus importante dans le cas du ferrofluide 3 peut être attribuée à la tenue plus élevée en magnétite de ces ferrofluides. En effet la synthèse du ferrofluide ionique dans le milieu acide favorise la formation de maghémite qui est moins magnétique que la magnétite.

Comme on l'a déjà remarqué la susceptibilité magnétique initiale des particules est plus forte dans le cas des ferrofluides stériques que dans le cas du ferrofluide ionique. Par contre on ne remarque pas de grosse différence entre les deux ferrofluides stérique ce qui signifie que la structure de la couche stérique ne modifie pas considérablement les propriétés magnétiques des nanoparticules stabilisées stériquement

## 4. CONCLUSIONS

Nous avons décrit les synthèses des trois ferrofluides aqueux utilisés dans ce travail. Ces ferrofluides sont composés de nanoparticules d'oxyde de fer stabilisées par deux méthodes différentes : ionique, dans un milieu acide (ferrofluide 1) et stérique, dans un milieu basique (ferrofluides 2 et 3). La stabilisation stérique est faite par l'ajout d'acide oléique formant une double couche autour des particules dispersées dans l'eau. Nous avons caractérisé les particules magnétiques composant les ferrofluides.

Les résultats de cette caractérisation permettent de tirer les conclusions suivantes :

1. La distribution en taille des particules a été mesurée par Diffusion Dynamique de Lumière (DLS) et à partir des photographies de Microscopie Electronique à Transmission (TEM). Les particules du ferrofluide ionique semblent légèrement agrégées et ont un diamètre moyen en volume de 18 nm en DLS et 11 nm en TEM. Les nanoparticules des ferrofluides stériques ont une taille équivalente à celle des nanoparticules du ferrofluide ionique. Cependant, elles sont agrégées sous forme de nanoclusters de diamètre moyen de 62 et 35 nm (ferrofluide 2 et 3, respectivement) mesuré par DLS. Cette agrégation est probablement due à la cinétique non contrôlée de l'adsorption de la deuxième couche d'acide oléique pendant la synthèse.

2. Les trois ferrofluides montrent une bonne stabilité colloïdale contre la sédimentation durant au moins un an. Les mesures électrocinétiques confirment cette stabilité en donnant des valeurs relativement élevées du potentiel zêta des particules synthétisées (environ +50 mV et -60 mV pour les ferrofluides ionique et stériques, respectivement). La stabilité des nanoparticules du ferrofluide ionique est assurée par la répulsion électrostatique. La stabilité des nanoclusters des ferrofluides stériques vient de la répulsion électrostérique.

3. Les mesures des propriétés magnétiques montrent que les particules ont une aimantation de saturation légèrement inférieure à celle de la maghémite massique (environ 5 à 10%). Cet écart est probablement dû aux effets de surface. La susceptibilité magnétique initiale des nanoparticules stabilisées stériquement ( $\chi_n \sim 20$ ) est environ deux fois plus élevée que celle des nanoparticules du ferrofluide ionique ( $\chi_n \sim 10$ ). Cet écart est dû aux interactions dipolaires entre les nanoparticules composant les nanoclusters.

## REFERENCES

- Bica, D., Vekas, L., Avdeev, M. V., Marinica, O., Socoliuc, V., M. Balasoiu M. et V. M. Garamus, V. M.** Sterically stabilized water based magnetic fluids : Synthesis, structure and properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **311**, 17-20 (2007)
- Cabuil, V. and Massart, R.** Synthèse en milieu alcalin de magnétite colloïdale : contrôle du rendement et de la taille des particules. *Journal de chimie physique*, **84 (7-8)**, 967-973 (1987)
- Chantrell, R.W., Popplewell, J. et S.W. Charles, S.W.** Measurements of particle size distribution parameters in ferrofluid. *IEEE Trans. Magn.* **14 (5)**, 975 (1978)
- Chu, B.** *Laser Light Scattering*. Academic Press, New York (1991)
- Daou, T.J., Greneche, J.M., Lee, S.J., Lee, S., Lefebvre, C., Bégin-Colin, S. et Pourroy G.** Spin Canting of Maghemite studied by NMR and In field Mössbauer Spectrometry, *The Journal of Physical Chemistry C*, **114 (19)**, 8794-8799 (2010)
- Jarlbring, M., Gunneriusson, L., Hussmann, B. et Forsling, W.** Surface complex characteristics of synthetic maghemite and hematite in aqueous suspensions. *Journal of Colloid and Interface Sciences*, **285**, 212-217 (2005)
- Lind, J.E., Zwolenlink, J.J., et Fuoss, R.M.** Calibration of Conductance Cells at 25 Degrees with Aqueous Solutions of Potassium Chloride. *JACS*, **81 (7)**, 1557-1559 (1959)
- Massart, R.** Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions on Magnetism* **17 (2)**, 1247-1248 (1981)
- Pshenichnikov, A.F., Mekhonoshin, W.V. et Lebedev, A.V.** Magneto-granulometric analysis of concentrated ferrocolloids. *Journal of Magnetism and Magnetism Materials*, **161**, 94-102 (1996)
- Raman, A., Kuban, B. et Razvan, A.** The application of infrared spectroscopy to the study of atmospheric rust systems-I. Standard spectra and illustrative applications to identify rust phases in natural atmospheric corrosion products, *Corrosion Sciences*, **32 (12)**, 1295-1306 (1991)
- Rosensweig, R.E.** *Ferrohydrodynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, New York (1985)
- Russell, L.L.** *Chemical Aspects of Groundwater Recharge with Wastewaters*. Ph.D. Thesis. University of California at Berkley (1976)
- Russell, W. B., Saville, D. A. et Schowalter, W. R.** *Colloidal dispersions*. Cambridge University Press, Cambridge (1989)
- Smolensky, E. D., Park, H-Y. E., Zhou, Y., Rolla, G.A., Marjanska, M., Botta, M. et Pierre, V.C.** Scaling laws at the nanosize : the effect of particle and shape on the magnetism and relaxivity of iron oxide nanoparticle contrast agents. *Journal of Materials Chemistry B*, **1**, 2818-2828 (2013)
- Vuong, Q. L., Berret, J-F., Fresnais, J., Gossuin, Y. et Sandre, O.** A Universal Scaling law to Predict the Efficiency of Magnetic Nanoparticles as MRI T2-Contrast Agents. *Advanced Healthcare Materials*, **1 (4)**, 502-512 (2012)
- Wooding, A., Kilner, M. et Lambrick, D. B.** Studies of the Double Surfactant layer Stabilization of Water-Based Magnetic Fluids. *Journal of Colloid and Interface Surface*, **144 (1)**, 236-242 (1991)

**Zhang, L., He, R. et Gu, H-C.** Oleic acid on the monodisperse magnetite nanoparticles. *Journal of Applied Surface Sciences*, **253**, 2611-2617 (2006)

# CHAPITRE III

## CAPTAGE DES NANOCCLUSERS MAGNETIQUES PAR UNE MICROSPHERE ISOLEE

Liste des symboles .....	77
1. CAPTAGE DES NANOCCLUSERS EN ABSENCE D'ECOULEMENT .....	80
1.1. Dispositif, préparation des échantillons et déroulement de l'expérience .....	80
1.1.1. Dispositif .....	80
1.1.2. Préparation des échantillons .....	81
1.1.3. Déroulement de l'expérience .....	82
1.2. Théorie .....	83
1.2.1. Modèle thermodynamique .....	83
1.2.1.1. Variables thermodynamiques .....	84
1.2.1.2. Transition de phase : diagramme de phase $\alpha$ - $\Phi$ .....	87
1.2.1.3. Nuage de nanoclusters : taille, forme et profil de concentration .....	88
1.2.2. Modèle mécanistique .....	96
1.2.2.1. Bilan des contraintes .....	97
1.2.2.2. Forme du nuage et profil de concentration .....	100
1.3. Résultats et comparaison "théorie-expérience" .....	104
1.3.1. Expérience sur un temps court .....	104
1.3.1.1. Effet du temps .....	105
1.3.1.2. Effet du champ .....	106
1.3.1.3. Effet de la concentration .....	107
1.3.1.4. Comparaison des résultats expérimentaux avec la théorie .....	108
1.3.2. Expérience sur un temps long : rôle de la séparation de phase .....	112
1.3.2.1. Observations expérimentales .....	112
1.3.2.2. Comparaison « théorie-expérience » .....	113
1.3.2.3. Instabilité de surface .....	114
1.4. Effet de taille .....	115
2. CAPTAGE DES NANOCCLUSERS EN ECOULEMENT .....	117
2.1. Dispositif .....	118
2.1.1. Cellule d'écoulement .....	118

2.1.2.	Déroulement de l'expérience .....	120
2.2.	Théorie.....	120
2.2.1.	Paramètre d'interaction magnétique.....	121
2.2.2.	Nombre de Mason .....	122
2.2.2.1.	Nombre de Mason à l'échelle de la microparticule, $Ma_m$ .....	122
2.2.2.2.	Nombre de Mason à l'échelle d'un nanocluster, $Ma_n$ .....	123
2.2.2.3.	Contraintes à la surface du nuage.....	124
2.2.3.	Forme des nuages .....	124
2.2.4.	Taille des nuages : effet de l'écoulement .....	126
2.2.4.1.	Bilan du flux de particules .....	126
2.2.4.2.	Nuage frontal.....	129
2.2.4.3.	Nuage arrière .....	130
2.2.4.4.	Taille et forme des nuages : application numérique.....	132
2.3.	Résultats et discussion .....	133
2.3.1.	Champ longitudinal .....	134
2.3.1.1.	Observations générales.....	134
2.3.1.2.	Effet de la vitesse .....	135
2.3.1.3.	Structure des nuages .....	138
2.3.1.4.	Effet de la fraction volumique initiale.....	139
2.3.2.	Champ transversal .....	141
2.3.2.1.	Effet de la vitesse .....	142
2.3.2.2.	Effet de la fraction volumique initiale.....	143
2.3.3.	Comparaison « expériences-théorie » : le rôle du nombre de Mason .....	145
3.	CONCLUSIONS.....	147
	REFERENCES.....	150

## Liste des symboles

$d_m$	diamètre moyen des microparticules
$d_n$	diamètre moyen des nanoclusters
$F$	énergie libre
$F_{hydro}$	force hydrodynamique
$F_{mag}$	force magnétique
$H_n$	composante normale du champ magnétique
$H_c$	champ magnétique critique
$H_0$	champ magnétique externe
$j$	densité du flux
$j_d$	densité du flux diffusif
$j_{d,eq}$	densité du flux diffusif, à l'équilibre
$j_m$	densité du flux magnétique
$j_{m,eq}$	densité du flux magnétique, à l'équilibre
$J$	flux
$k_B$	constante de Boltzmann
$M$	aimantation
$Ma$	nombre de Mason
$Ma_m$	nombre de Mason à l'échelle de la microparticule
$Ma_n$	nombre de Mason à l'échelle d'un nanocluster
$M_n$	composante normale de l'aimantation
$N$	nombre de nanoclusters
$p_{tot}$	pression totale
$p_{totG}$	pression totale dans la phase gazeuse
$p_{totL}$	pression totale dans la phase liquide
$r$	direction radiale
$r_m$	rayon de la microparticule
$r_n$	rayon du nanocluster
$R_B(\theta^*)$	distance entre le centre de la microparticule et le point B
$R_B(\theta_{eq})$	distance entre le centre de la microparticule et le point B, en absence d'écoulement
$T$	température
$V$	volume de la suspension
$V_{nuage}$	volume du nuage
$V_m$	volume de la microparticule
$v_0$	vitesse débitante
$\alpha$	paramètre d'interaction dipolaire
$\alpha_c$	paramètre d'interaction dipolaire critique
$\alpha_0$	paramètre d'interaction dipolaire à l'infini
$\beta$	facteur de contraste magnétique
$\beta_n$	facteur de contraste magnétique d'un nanocluster
$\dot{\gamma}$	taux de cisaillement
$\delta_{ik}$	symbole de Kronecker

$\eta_0$	viscosité du solvant
$\theta_{eq}$	angle d'ancrage en absence d'écoulement
$\theta^*$	angle d'ancrage
$\xi$	potentiel chimique
$\chi_{ms}$	susceptibilité magnétique de la microparticule
$\chi_{max}$	susceptibilité magnétique maximale
$\chi_{min}$	susceptibilité magnétique minimale
$\Pi$	pression osmotique
$\sigma_{ik}$	tenseur des contraintes
$\sigma_h$	contrainte hydrodynamique
$\sigma_m$	contrainte magnétique
$\phi$	fraction volumique des nanoparticules
$\Phi$	fraction volumique des nanoclusters
$\Phi_0$	fraction volumique initiale des nanoclusters
$\Phi_c$	fraction volumique critique des nanoclusters
$\Phi_G$	fraction volumique des nanoclusters dans la phase gazeuse
$\Phi_L$	fraction volumique des nanoclusters dans la phase liquide
$\Phi_{max}$	compaction maximale d'un réseau FCC
$\Phi(r,\theta)$	profil de concentration des nanoclusters

Dans ce chapitre nous étudierons l'accumulation des nanoclusters magnétiques autour d'une microsphère isolée en présence d'un champ magnétique externe. Cette étude permet d'avoir un premier aperçu sur la physique de la capture magnétique. Les effets d'interaction multi-corps dans le système de collecteurs multiples seront étudiés dans le chapitre suivant [Chapitre IV]. Les nanoclusters utilisés sont synthétisés par co-précipitation d'ions ferreux et ferriques puis sont stabilisés par une double couche de surfactant et ont un diamètre moyen en volume de 62 nm [ferrofluide 2,-cf. Chapitre II].

Dans un premier temps (Section 1), l'observation de l'accumulation des nanoclusters sera faite en absence d'écoulement. Le dispositif expérimental sera présenté dans la Section 1.1. Un modèle théorique sera développé afin de prédire la taille et la forme du dépôt des nanoclusters ainsi que le profil de concentration des nanoclusters à l'intérieur de celui-ci (Section 1.2). Le modèle est basé sur une approche thermodynamique qui traite un ensemble de nanoclusters comme une phase continue et prend en compte une transition de phase « liquide/gaz » dans l'ensemble de nanoclusters. Plusieurs expériences de visualisation du dépôt des nanoclusters seront réalisées dans une large plage d'intensité du champ magnétique externe et de concentration volumique en nanoclusters. Les résultats de ces expériences seront comparés aux résultats de la modélisation (Section 1.3). Afin d'établir l'effet de la taille des nanoclusters sur l'efficacité de leur capture, l'accumulation des nanoclusters autour d'une microsphère sera comparée à l'accumulation de nanoparticules isolées (Section 1.4). Pour ce faire, le ferrofluide 1, stabilisé ioniquement sera utilisé. Sa synthèse ainsi que ses propriétés sont décrites dans le chapitre II.

Dans une seconde partie la capture des nanoclusters sera étudiée en présence de l'écoulement de la suspension des nanoclusters autour de la microsphère (Section 2). Pour réaliser cette expérience une cellule d'écoulement a été fabriquée, elle est décrite dans la Section 2.1. Un modèle théorique prédisant l'effet de la vitesse de l'écoulement sur la taille stationnaire du dépôt sera développé dans la Section 2.2. Ce modèle est basé sur l'égalité des contraintes hydrodynamiques et magnétiques s'exerçant sur le dépôt ainsi que sur le bilan du flux de particules au voisinage de la surface du dépôt. Les résultats des expériences de la visualisation du comportement du dépôt de nanoclusters sous écoulement seront présentés et comparés à la théorie dans la Section 2.3. L'ensemble de ces études nous permettra de conclure sur l'effet de la transition de phase de l'ensemble des nanoclusters et sur l'efficacité de leur capture comparé à celle des nanoparticules isolées.

# 1. CAPTAGE DES NANOCCLUSERS EN ABSENCE D'ÉCOULEMENT

L'étude du captage des nanoclusters par une microsphère magnétique est faite en visualisant la suspension bimodale à l'aide d'un microscope optique. Sous l'effet d'un champ magnétique externe homogène les nanoclusters présents dans la suspension se concentrent autour de la microsphère magnétique dans la direction du champ magnétique. Ainsi, la concentration en nanoclusters dans la suspension diminue au cours du temps tandis que celle autour de la microsphère augmente, il est alors possible d'observer un changement de contraste dans la suspension. Dans la Section 1.1 nous décrivons le dispositif utilisé pour observer ce phénomène, les échantillons étudiés ainsi que le déroulement de l'expérience.

## 1.1. Dispositif, préparation des échantillons et déroulement de l'expérience

### 1.1.1. Dispositif

Le dispositif utilisé est un microscope optique à transmission Carl Zeiss Photomicroscope muni d'un objectif de grossissement 50 à longue distance de travail de l'ordre d'un cm (Olympus LMPlanF1 50x0.50). Le microscope [Figure 1] est équipé d'une caméra PixelInk PL-B742U équipée d'un capteur de type « complementary metal oxide semiconductor » (CMOS) permettant l'acquisition des images observées.

Pour générer un champ magnétique externe des bobines de Helmholtz sont placées de part et d'autre du microscope et des noyaux de fer sont rajoutés pour augmenter et concentrer l'intensité du champ magnétique au niveau de l'échantillon. Ce dispositif permet d'appliquer des champs magnétiques d'intensité  $H_0$  allant de 0 à 16 kA/m.

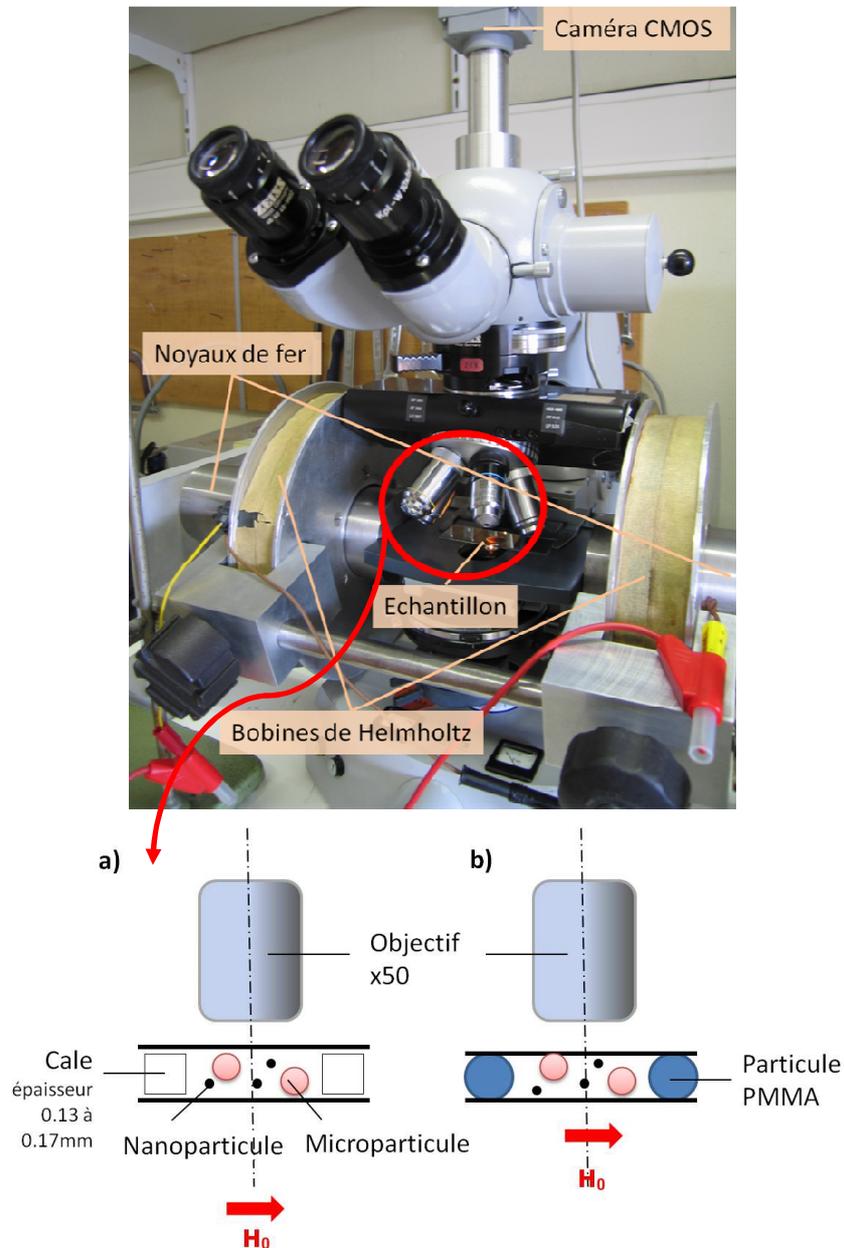


Figure 1 : Photographie du dispositif expérimental (en haut), schéma du dispositif (en bas) : a) expérience pour des temps courts, b) expérience pour des temps longs.

### 1.1.2. Préparation des échantillons

Les ferrofluides stabilisés de deux manières différentes, soit par répulsion stérique, soit par répulsion électrostatique, sont utilisés. La majeure partie du travail est faite avec le ferrofluide stérique 2, pour lequel l'accumulation des nanoclusters autour d'une microsphère est plus importante. Le ferrofluide ionique 1, composé de nanoparticules quasi-isolées, sert quant à lui de comparaison et permet de mettre en évidence l'effet de taille sur l'efficacité de capture.

Les échantillons sont préparés en diluant les ferrofluides synthétisés aux concentrations voulues puis en rajoutant des particules sphériques de nickel de diamètre moyen  $d_m=5\mu\text{m}$ . Une faible concentration de ces microparticules est utilisée afin que celles-ci restent suffisamment éloignées les unes des autres pour éviter toute agrégation causée par les interactions dipolaires lors de l'application du champ magnétique.

Le microscope étant utilisé en transmission, les échantillons ne doivent pas être opaques afin de laisser le faisceau lumineux traverser la suspension. Après dilution, la transparence de la suspension est obtenue en réalisant une couche mince de la suspension des nanoclusters.

Deux types d'expériences sont effectués pour lesquels la préparation des échantillons diffère légèrement. La première expérience dure 30 minutes à partir du moment où le champ magnétique est appliqué. La deuxième expérience dure 3h et n'est réalisée que pour certains échantillons.

Le premier type d'échantillon est préparé en couche mince afin que le faisceau lumineux passe au travers. Les lamelles de verre sont séparées par des cales de verre d'épaisseur comprise entre 0.13 et 0.17 mm. Une fois ces cales placées, une goutte du mélange des nanoclusters avec les microsphères de nickel est posée à l'aide d'une micropipette et la seconde lamelle est posée par dessus.

Dans le cas où l'expérience dure plus longtemps, il faut s'assurer qu'aucune évaporation n'a lieu au cours du temps. Pour cela, une goutte de la suspension des nanoclusters est introduite dans une cavité étanche formée par deux lames de verre séparées l'une de l'autre par des particules de polyméthyle méthacrylate de diamètre  $31\ \mu\text{m}$  (PMMA, Microbeads Spheromers ©CA). Ces particules sont collées aux deux lames avec de la colle acrylate pour assurer l'étanchéité de la cavité. La goutte est introduite à l'aide d'une micro-seringue.

Dans les deux cas, les lamelles de verre sont séparées de manière à laisser les microsphères de nickel libres de se déplacer. Les concentrations initiales en nanoclusters  $\Phi_0$  sont de 0,32%, 0,16%, 0,08%, 0,04%, 0,02% et 0,005% et correspondent aux concentrations en nanoparticules  $\phi=\Phi_0\cdot\Phi_c$  [cf. Eq. II-27] La quantité des particules de nickel est semblable pour tous les échantillons.

### 1.1.3. Déroulement de l'expérience

La focalisation est faite sur une microparticule, seule cette particule est visible dans le champ de vision du microscope. Dès lors que le champ magnétique est appliqué on observe un changement de contraste autour de la microparticule et l'apparition de zones plus foncées

autour de cette dernière dans la direction du champ magnétique. Ce changement de contraste correspond à une redistribution des nanoparticules autour de la microsphère.

Lorsqu'une microparticule magnétique est soumise à un champ magnétique externe, elle s'aimante et modifie les lignes de champ autour d'elle. Ainsi, il apparaît des zones d'attraction dipolaires dans la direction du champ magnétique et des zones de répulsion dans la direction perpendiculaire. Le milieu environnant la microparticule contient des nanoparticules magnétiques, ces dernières, par interactions dipolaires vont migrer dans les zones d'attraction de la microsphère et former des zones denses autour de celle-ci dans la direction du champ magnétique. Ces zones ressemblent à des nuages météorologiques et sont par la suite appelées « nuages de nanoclusters ». Au cours du temps, les nuages vont s'agrandir toujours dans la direction du champ magnétique et la concentration volumique en nanoparticules va augmenter à l'intérieur des nuages et diminuer dans le milieu environnant.

## 1.2. Théorie

Considérons une microparticule magnétisable placée dans un volume assez grand de la suspension de nanoclusters magnétiques en présence d'un champ magnétique externe  $H_0$ . Le but de notre théorie est de prédire la taille et la forme des nuages formés autour de la microparticule ainsi que le profil de concentration au sein du nuage. Comme on le verra plus tard, dans un cas, le système peut atteindre l'équilibre thermodynamique et dans l'autre non. Pour ces deux cas distincts on développe deux modèles différents : un modèle thermodynamique (Section 1.2.1) et un modèle mécanistique (Section 1.2.2).

### 1.2.1. Modèle thermodynamique

Ce modèle adopte une description réduite de la suspension colloïdale de nanoclusters : la suspension est considérée comme un milieu continu ayant une seule phase. Par contre, les interactions entre les nanoclusters peuvent être affectées par le solvant (Russel et al., 1989). Le modèle prend en compte les interactions entre les nanoclusters et la transition de phase de type « liquide/gaz » qui peut apparaître dans l'ensemble des nanoclusters à cause des interactions inter-particulaires.

D'un point de vue thermodynamique, la suspension de nanoclusters est décrite, en chaque point, par plusieurs variables d'état intensives : la température  $T$ , la fraction volumique des nanoclusters  $\Phi$ , la pression osmotique  $\Pi$ , l'intensité du champ magnétique  $H$  et le potentiel chimique  $\xi$ . Lorsque l'état d'équilibre thermodynamique local est atteint, les

équations d'état reliant ces variables ne dépendent plus de la distribution spatiale des nanoclusters autour de la microparticule. En utilisant cette propriété, on déduit dans la Section 1.2.1.1 les équations d'états  $\zeta(H, \Phi)$  et  $\Pi(H, \Phi)$  en étudiant une suspension de nanoclusters de volume infini soumise à un champ magnétique externe en absence de microparticule. On utilise ces équations dans la Section 1.2.1.2 pour mettre en évidence la transition de phase dans l'ensemble des nanoclusters et pour établir les diagrammes de phase. Finalement, en prenant en compte cette information dans la Section 1.2.1.3, on revient au problème de capture des nanoclusters par une microparticule. On impose l'homogénéité du potentiel chimique à travers la suspension et on en déduit les profils de concentration, la taille et la forme des nuages formés autour des microparticules.

#### 1.2.1.1. Variables thermodynamiques

On cherche à déterminer le potentiel chimique des nanoclusters  $\zeta(\Phi, H)$  et la pression osmotique de la suspension des nanoclusters  $\Pi(\Phi, H)$  en fonction de la concentration et du champ magnétique. Afin d'obtenir ces deux variables d'état, il est nécessaire de déterminer l'énergie libre de la suspension des nanoclusters.

Pour ce faire, on introduit les hypothèses suivantes :

1. L'estimation des potentiels d'interaction entre les nanoclusters montre que les interactions non magnétiques (interactions répulsives et interaction de van der Waals) sont de courte portée tandis que les interactions magnétiques sont de longue portée. Ainsi, les potentiels d'interaction non magnétique et magnétique sont additifs et ont une contribution indépendante dans l'énergie libre de la suspension. La contribution des termes non magnétiques est prise en compte par le modèle des sphères dures et la contribution magnétique par une théorie de champ moyen. Une telle approche a déjà été utilisée avec succès pour prédire les transitions de phase dans les ferrofluides (Zubarev and Iskakova, 2002) et dans les fluides magnétorhéologiques (Iskakova et al., 2006).

2. Sous l'effet du champ magnétique externe des chaînes de nanoclusters peuvent se former dans la suspension. L'énergie libre associée à cette formation est négligée. La présence de ces chaînes peut modifier le diagramme de phase. Nous verrons que cette approximation donne quand même un accord satisfaisant avec les expériences sur la capture des nanoclusters.

3. Nous négligeons la polydispersité des nanoclusters, nous considérons qu'ils ont tous le même diamètre, égal au diamètre moyen en volume, mesuré par DLS :  $d_n=2r_n\approx 62\text{nm}$  [cf. Tableau II-2]. Nous reviendrons à cette hypothèse dans la Section 1.3 lors de comparaison avec les expériences.

En prenant en compte ces trois approximations, l'énergie libre d'une suspension homogène de  $N$  nanoclusters magnétiques dispersés dans un volume  $V$  à une température  $T$  et soumise à un champ magnétique uniforme  $H$  s'écrit :

$$F = \left[ Nk_B T \ln \left( \frac{N\lambda^3}{V} \right) - Nk_B T \right] + Nk_B T \Phi \frac{4-3\Phi}{(1-\Phi)^2} - \mu_0 \int_0^H \mathbf{m} \cdot d\mathbf{H} \quad (1)$$

où  $\lambda$  est la longueur thermique d'onde de Broglie des nanoclusters,  $\mathbf{m}$  est le moment magnétique de -de la suspension,  $k_B=1,38\cdot 10^{-23}$  J/K est la constante de Boltzmann et  $\mu_0=4\pi\cdot 10^{-7}$  H/m est la perméabilité magnétique du vide.

Le premier terme de l'énergie libre correspond à l'énergie libre d'un gaz parfait de nanoclusters sphériques (Landau and Lifshitz, 1980). Le second terme représente la répulsion de sphères dures et vient de la théorie de Carnahan-Starling (Carnahan and Starling, 1969 ; Buyevich and Ivanov, 1992). Le dernier terme prend en compte les interactions magnétiques entre les nanoclusters et celles des nanoclusters avec le champ magnétique externe (Landau and Lifshitz, 1984).

La contribution magnétique est exprimée en faisant les approximations supplémentaires suivantes :

1. Les nanoclusters sont composés par des nanoparticules superparamagnétiques et sont eux-mêmes superparamagnétiques. Comme nous l'avons vu dans la Section II-3 les nanoclusters ont un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. Les estimations faites à partir de la courbe d'aimantation [cf. Figure II-15] montrent que la susceptibilité magnétique  $\chi_n$  des nanoclusters varie d'environ 20% pour un champ magnétique externe variant de  $H_0=4$  kA/m à  $H_0=16$  kA/m. Ainsi, en première approximation, on considère que la susceptibilité magnétique des nanoclusters  $\chi_n$  ne dépend pas du champ magnétique, qu'elle est constante et égale à la susceptibilité initiale des nanoclusters  $\chi_n = \chi_p \Phi_n \approx 9,3$  avec  $\chi_p \approx 18,6$ .  $\chi_p$  représente la susceptibilité magnétique initiale des nanoparticules composant les

nanoclusters [cf. Tableau II-3] et  $\Phi_n \approx 0,5$  représente la fraction volumique interne des nanoclusters [cf. Eq. II-27].

2. Les susceptibilités magnétiques  $\chi$  de la suspension et  $\chi_n$  des nanoclusters sont supposées être isotropes et indépendantes du champ magnétique. Le vecteur du moment magnétique de la suspension est donc colinéaire au vecteur du champ magnétique et s'écrit :  $\mathbf{m} = \chi \mathbf{H} V$ . En remplaçant le moment magnétique dans le troisième terme de l'équation (1) de l'énergie libre, celui-ci devient :

$$-\mu_0 \int_0^H \mathbf{m} \cdot d\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \mu_0 \chi H^2 V \quad (2)$$

avec  $H = |\mathbf{H}|$  étant la valeur absolue du vecteur de champ.

3. La susceptibilité magnétique  $\chi$  est une fonction de la concentration  $\Phi$  des nanoclusters. Cette fonction tient compte des interactions magnétiques entre les nanoclusters. Il existe un grand nombre de théories de champ moyen pouvant déterminer cette fonction [cf. par exemple les revues de (Berthier, 1993 ; Banhegyi, 1986)]. La plus connue d'entre elles est la théorie de Maxwell-Garnett qui sous-estime la susceptibilité magnétique des composites pour des concentrations élevées. On choisit donc la théorie de Looyenga-Landau-Lifshitz (Looyenga, 1965 ; Landau and Lifshitz, 1984) qui a été développée pour des composites de faible contraste magnétique mais donne, malgré cela, un accord raisonnable avec les expériences sur des particules magnétiques de susceptibilité relativement élevée ( $\chi_n < 10$ ) dans une large plage de concentration (Banhegyi, 1986 ; Yang et al., 2009). Cette théorie donne l'expression suivante pour la susceptibilité magnétique  $\chi$  de la suspension des nanoclusters :

$$(\chi + 1)^{1/3} = \Phi (\chi_n + 1)^{1/3} + (1 - \Phi) (\chi_s + 1)^{1/3} \approx 1 + \Phi \left[ (\chi_n + 1)^{1/3} - 1 \right] \quad (3)$$

avec  $\chi_s \approx 0$ , la susceptibilité magnétique du solvant (eau dans notre cas).

En utilisant les relations thermodynamiques connues, on arrive à exprimer le potentiel chimique  $\xi$  et la pression osmotique  $\Pi$  à partir de l'énergie libre  $F$  de la suspension :

$$\xi = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V,H} = V_n \left( \frac{\partial (F/V)}{\partial \Phi} \right)_{T,H} = k_B T \left[ \ln \frac{\lambda^3}{V_n} + \ln \Phi + \Phi \frac{8 - 9\Phi + 3\Phi^2}{(1 - \Phi)^3} - \alpha \frac{\partial \chi}{\partial \Phi} \right] \quad (4)$$

$$\Pi = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N,H} = -\frac{F}{V} + \Phi \left(\frac{\partial(F/V)}{\partial \Phi}\right)_{T,H} = \frac{k_B T}{V_n} \left[ \Phi \frac{1 + \Phi + \Phi^2 - \Phi^3}{(1-\Phi)^3} - \alpha \Phi^2 \frac{\partial(\chi/\Phi)}{\partial \Phi} \right] \quad (5)$$

avec  $V_n = 4\pi r_n^3/3$ , le volume d'un nanocluster de rayon  $r_n$  et  $\alpha$ , le paramètre du champ magnétique représentant le rapport de l'énergie magnétique d'un nanocluster par rapport à l'énergie thermique. Ce paramètre est conventionnellement appelé paramètre d'interaction dipolaire et est donné par l'expression suivante :

$$\alpha = \frac{\mu_0 H^2 V_n}{2k_B T} \quad (6)$$

Les derniers termes des équations (4) et (5) sont obtenus en remplaçant la susceptibilité  $\chi$  par une fonction de  $\Phi$  obtenue par l'équation (3).

#### 1.2.1.2. Transition de phase : diagramme de phase $\alpha$ - $\Phi$

Au delà d'un champ magnétique critique, le potentiel chimique et la pression osmotique en fonction de la fraction volumique n'augmentent plus de façon monotone. Il existe une partie décroissante de la courbe pour des fractions volumiques en nanoclusters intermédiaires. Ce comportement est similaire à celui d'un gaz de van der Waals et montre une transition de phase du type « liquide/gaz ». En traçant dans le diagramme de Clapeyron les isothermes situées sous l'isotherme critique d'un gaz de van der Waals, les isothermes présentent un point d'inflexion, ce qui montre une zone thermodynamiquement instable. Dans notre cas, lorsque nous traçons le diagramme  $\xi$ - $\Phi$  nous observons un comportement similaire.

Le comportement des phases de la suspension des nanoclusters à l'équilibre est gouverné par l'égalité des températures, des potentiels chimiques et des pressions osmotiques des deux phases (Landau and Lifshitz, 1980 ; Russel et al., 1989). Les courbes binodales, représentant la coexistence des deux phases, sont obtenues lorsque le potentiel chimique de la phase liquide est égal à celui de la phase gazeuse. Il en est de même pour la pression osmotique. Ces courbes sont définies par les deux équations suivantes :

$$\xi(\Phi_L, \alpha) = \xi(\Phi_G, \alpha) \quad (7a)$$

$$\Pi(\Phi_L, \alpha) = \Pi(\Phi_G, \alpha) \quad (7b)$$

où «  $L$  » désigne la phase liquide et «  $G$  » la phase gazeuse.

Le système des deux équations (7) est résolu numériquement, ainsi les concentrations  $\Phi_L$  et  $\Phi_G$  sont trouvées en fonction du paramètre  $\alpha$  relié au champ magnétique. Le diagramme de phase  $\alpha$ - $\Phi$  des nanoclusters de susceptibilité magnétique  $\chi_n \approx 9,3$  est tracé sur la

Figure 2. Le point critique est le minimum de la courbe binodale, il correspond au paramètre du champ magnétique  $\alpha_c \approx 2,3$  et à la fraction volumique en nanoclusters  $\Phi_c \approx 0,13$ . En ce point, la concentration des nanoclusters dans la phase liquide est égale à la concentration dans la phase gazeuse. Comme pour un gaz de van der Waals, la courbe binodale est la courbe pour laquelle la ligne  $\alpha = \alpha_c$  divise le diagramme en quatre régions correspondant à une phase gazeuse, une phase liquide, un mélange liquide/gaz et un état supercritique pour  $\alpha < 2,3$  où la transition de phase ne peut avoir lieu.

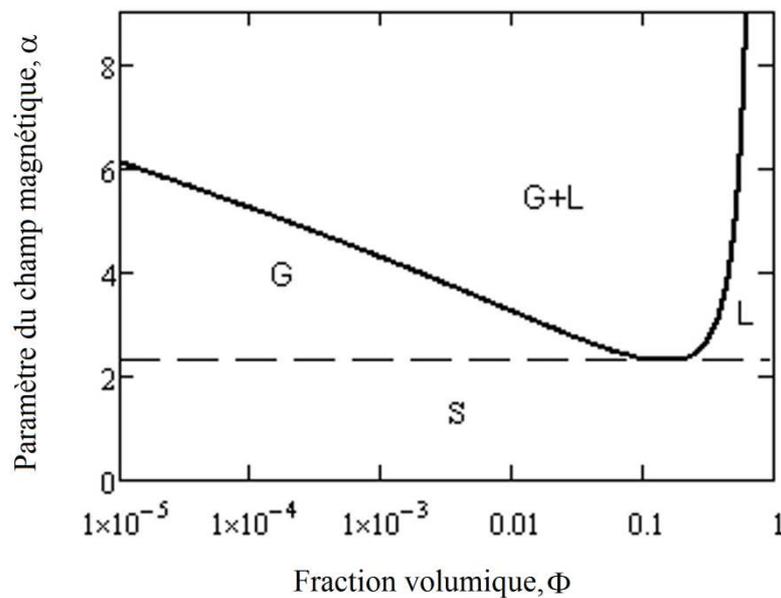


Figure 2 : Diagramme de phase  $\alpha$ - $\Phi$  d'une suspension de nanoclusters magnétiques. Les deux courbes (traits pleins et traits en pointillés) divisent le diagramme en quatre régions : phase gazeuse G, phase liquide L, état supercritique S et mélange liquide/gaz G+L. La courbe en pointillés correspond au champ magnétique critique  $\alpha_c \approx 2,3$ .

La partie gauche de la courbe binodale a une pente faible, ce qui signifie que la transition de phase « liquide/gaz » peut avoir lieu pour des faibles fractions volumiques en nanoclusters. Par exemple, pour un champ magnétique relativement faible,  $H=15$  kA/m ( $\alpha=4,3$ ), la transition de phase a lieu à partir des concentrations  $\Phi=10^{-3}$  (ou 0,1% vol).

### 1.2.1.3. Nuage de nanoclusters : taille, forme et profil de concentration

On revient maintenant au problème de l'accumulation des nanoclusters autour d'une microparticule magnétisée par le champ magnétique externe. L'état thermodynamique des nanoclusters en un point donné de la suspension est régi par le champ magnétique en ce point.

On a donc besoin de déterminer la distribution du champ magnétique autour de la microparticule.

(a) *Détermination de la distribution du champ magnétique*

Considérons une microsphère de rayon  $r_m$  placée dans une suspension de nanoclusters de volume infini. On introduit un système de coordonnées polaires  $(r, \theta)$  dont le repère est placé au centre de la microsphère, et l'angle  $\theta$  décrit un arc de cercle dans le sens trigonométrique à partir de la direction du vecteur de champ  $\mathbf{H}_0$ , comme le montre la Figure 3. La coordonnée radiale est normalisée par le rayon de la microsphère.

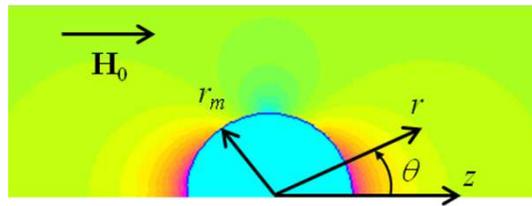


Figure 3 : Distribution de l'intensité du champ magnétique autour d'une microsphère obtenue à partir de l'équation (8). Le dégradé de couleur montre la valeur absolue de l'intensité du champ (rouge : fort champ, bleu : faible champ).

La microparticule est faite en matériau magnétiquement doux ayant une susceptibilité magnétique élevée  $\chi_{ms} \sim 10^2$  (pour le nickel). La susceptibilité de la suspension autour de la microparticule varie en chaque point en fonction de la concentration volumique en nanoclusters  $\Phi$ , qui varie elle aussi à cause du champ magnétique. Proche de la microparticule, dans la région attractive, elle est maximale  $\chi_{\max} \approx 4$  tandis que dans la région équatoriale elle est très faible  $\chi_{\min} \approx 0$ , à cause du champ quasi-nul. La différence de susceptibilité magnétique entre la microparticule et la suspension de nanoclusters est élevée en tout point. Il est ainsi possible de négliger la distribution spatiale de la susceptibilité magnétique  $\chi$  et de considérer la microsphère comme étant immergée dans un milieu de susceptibilité homogène et négligeable  $\chi \ll \chi_{ms}$ . Sous cette hypothèse, qui sera revue dans la Section 1.3, la distribution du champ magnétique autour d'une microsphère s'écrit (Rosensweig, 1985):

$$H_r = H_0 \left( 1 + \frac{2\beta}{r^3} \right) \cos \theta \quad (8a)$$

$$H_\theta = -H_0 \left( 1 - \frac{\beta}{r^3} \right) \sin \theta \quad (8b)$$

$$H = \sqrt{H_r^2 + H_\theta^2} \quad (8c)$$

avec  $\beta = (\chi_{ms} - \chi)/(\chi_{ms} + 2\chi + 3) \approx 1$ , le facteur de contraste magnétique.

(b) Diagramme de phase  $\xi$ - $\Phi$ . Plateau de condensation

A l'équilibre thermodynamique local, le potentiel chimique  $\xi$  et la pression osmotique  $\Pi$  sont définis en chaque point de la suspension de nanoclusters en fonction de la concentration locale  $\Phi(r, \theta)$  d'après les équations (4) et (5). Cependant, ces fonctions ne décrivent pas le mélange liquide/gaz qui peut avoir lieu dans notre système. Il est ainsi nécessaire d'étudier le comportement de ce mélange de plus près avant de calculer les profils de concentration. Le diagramme de phase  $\xi$ - $\Phi$  est un outil adapté pour cette analyse, il est tracé sur la Figure 4a.

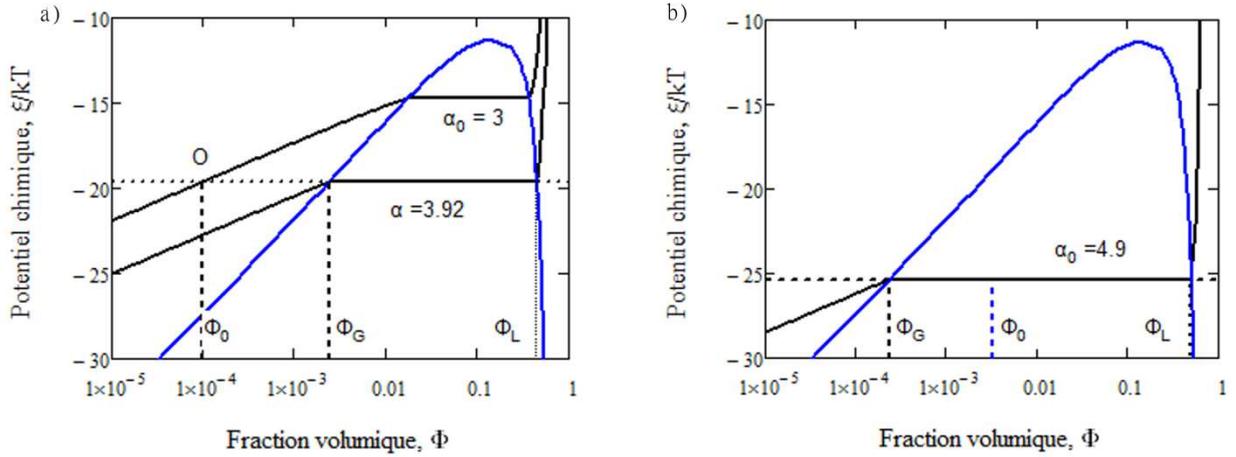


Figure 4 : Détermination du champ critique le long de la frontière du nuage à partir du diagramme de phase  $\xi$ - $\Phi$ . La figure (a) correspond au cas où la fraction volumique initiale en nanoclusters  $\Phi_0$  est faible pour induire une transition de phase à l'infini. Cependant, proche de la microparticule le champ magnétique est assez fort pour induire une condensation des nanoclusters autour de la microparticule. La figure (b) correspond au cas où la fraction volumique initiale en nanoclusters est suffisamment élevée pour induire une séparation de phase à l'infini.

Le mélange occupe l'aire au-dessous de la courbe binodale (courbe bleue). Sur la même figure on trace les courbes du potentiel chimique des nanoclusters en fonction de leur concentration pour deux paramètres :  $\alpha=3,0$  et  $\alpha=3,92$ . Ces courbes montrent une augmentation du potentiel chimique avec la fraction volumique en nanoclusters dans la région où se trouve la phase gazeuse, puis un plateau de condensation dans la région où se trouve le mélange liquide/gaz et une nouvelle augmentation du potentiel chimique dans la région de la phase liquide. Cette forme des courbes  $\xi(\Phi)$  à  $\alpha=\text{const}$  est similaire à celle de l'isotherme

d'un gaz de van der Waals,  $p(V)$  à  $T=\text{const}$ , avec le paramètre  $\alpha$  jouant le rôle de la température  $T$  dans le cas du gaz.

On peut ainsi conclure que le mélange « liquide/gaz » dans la suspension magnétique, est caractérisé par le plateau de condensation du diagramme de phase  $\xi-\Phi$ . Sur ce plateau, ayant lieu dans la plage de concentrations  $\Phi_G \leq \Phi \leq \Phi_L$ , le potentiel chimique ne dépend plus de la concentration en nanoclusters pour une valeur constante de champ magnétique ou de paramètre  $\alpha$ . Sa valeur dans la plage  $\Phi_G \leq \Phi \leq \Phi_L$  peut être trouvée comme étant la valeur de  $\xi$  dans la phase gazeuse à la concentration  $\Phi_G$  ou comme étant la valeur de  $\xi$  dans la phase liquide à la concentration  $\Phi_L$ :  $\xi_{\text{plateau}} = \xi(\Phi_G(\alpha), \alpha) = \xi(\Phi_L(\alpha), \alpha)$ , avec les concentrations  $\Phi_G$  et  $\Phi_L$  sur la courbe binodale étant déterminées par la résolution des équations (7a) et (7b).

(c) *Homogénéité du potentiel chimique*

La suspension de nanoclusters atteint l'équilibre thermodynamique local lorsque le potentiel chimique devient homogène dans toute la suspension:  $\xi(r, \theta) = \text{cte}$  (Landau et Lifshitz, 1980). Dans une suspension de volume infini, la concentration en nanoclusters à une distance infinie,  $r \rightarrow \infty$ , est égale à la concentration volumique initiale en nanoclusters  $\Phi_0$  en absence de champ magnétique. En présence d'un champ externe d'intensité  $H=H_0$ , à  $r \rightarrow \infty$  ( $\alpha = \alpha_0$  à  $r \rightarrow \infty$ ), le potentiel chimique à l'infini est défini comme:  $\xi_0 = \xi(\Phi_0, \alpha_0)$ . Il permet de calculer la concentration en nanoclusters  $\Phi(r, \theta)$  en chaque point de la suspension par la relation :

$$\xi[\Phi(r, \theta), \alpha(r, \theta)] = \text{cte} = \xi_0 = \xi(\Phi_0, \alpha_0) \quad (9)$$

où  $\alpha_0 = \mu_0 H_0^2 V_n / (2k_B T)$  est le paramètre magnétique à l'infini pour lequel le champ magnétique est égal au champ magnétique externe  $H_0$  et  $\alpha(r, \theta)$  est le paramètre magnétique au point de coordonnées  $(r, \theta)$ .

La concentration  $\Phi(r, \theta)$  sera calculée dans la partie (f) de cette section par résolution numérique de l'équation transcendante (9). Avant d'y procéder on doit d'abord localiser la frontière de la phase condensée autour de la microsphère.

(d) *Champ magnétique au bord du nuage*

D'un point de vue thermodynamique, le nuage de nanoclusters correspond à la phase condensée: phase « liquide » des nanoclusters autour de la microparticule. Le reste de l'espace, en dehors du nuage et de la microparticule, est occupé par la phase diluée: phase

« gazeuse ». Le bord du nuage correspond ainsi à la frontière entre les deux phases. On représente un schéma du nuage condensé autour de la microparticule sur la Figure 5.

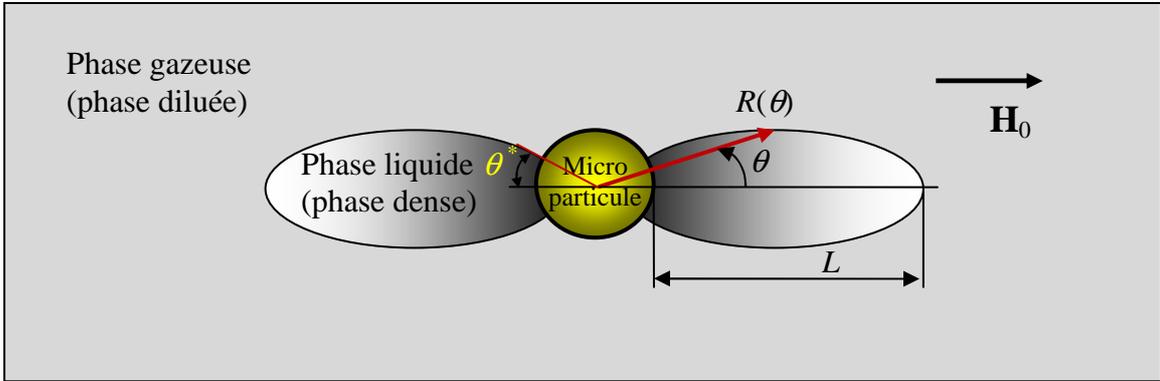


Figure 5 : Géométrie du nuage de nanoparticules autour de la microsphère magnétisée par un champ magnétique externe.

En s'approchant des pôles magnétiques de la microparticule, l'intensité du champ magnétique augmente jusqu'à atteindre une valeur critique  $H_c$  pour laquelle se produit la transition de phase « liquide/gaz ». A cause de la différence de susceptibilité magnétique entre les deux phases, le champ magnétique et la pression osmotique ne sont pas continus au niveau de l'interface. En toute rigueur, on devrait prendre en compte le saut de pression magnétique sur le bord du nuage. Ce saut dépend de la direction du champ magnétique au niveau de la surface du nuage. Cependant, la prise en compte de ce saut implique de fortes complexités mathématiques car on est confronté à un problème aux limites non-linéaires avec la surface libre inconnue. Pour plus de facilité, en première approximation, on négligera le saut de pression magnétique ainsi que le saut de pression capillaire au bord du nuage. On testera cette hypothèse dans la Section 1.3 et on verra qu'elle donne un accord raisonnable avec les expériences.

En prenant cette hypothèse, le bord du nuage est défini comme la surface pour laquelle le champ magnétique est constant et égal au champ magnétique critique  $H_c$  correspondant à la transition de phase. Ce champ magnétique, correspondant au paramètre,  $\alpha_c = \mu_0 H_c^2 V_n / (2k_B T)$  est obtenu à partir de l'égalité du potentiel chimique à l'infini et au bord du nuage :

$$\xi(\Phi_L(\alpha_c), \alpha_c) = \xi_0 = \xi(\Phi_0, \alpha_0) \quad (10a)$$

$$\xi(\Phi_G(\alpha_c), \alpha_c) = \xi_0 = \xi(\Phi_0, \alpha_0) \quad (10b)$$

où  $\Phi_L(\alpha_c)$  et  $\Phi_G(\alpha_c)$  sont, respectivement, les concentrations en nanoclusters sur la face interne et sur la face externe du bord du nuage.

Comme le potentiel chimique est le même à l'intérieur de la phase liquide et à l'intérieur de la phase gazeuse, les deux équations (10) sont équivalentes et une seule des deux peut être utilisée. Le champ magnétique critique  $\alpha_c$  est trouvé en fonction de la concentration initiale  $\Phi_0$  et du champ magnétique externe  $\alpha_0$  à partir de la résolution numérique de l'une de ces équations (10).

Le champ  $\alpha_c$  peut être déterminé par une autre façon. On peut l'obtenir graphiquement à partir du diagramme de phase  $\xi$ - $\Phi$  présenté sur la Figure 4a. Pour cela, on calcule le potentiel chimique à l'infini  $\xi_0 = \xi(\Phi_0, \alpha_0)$  à partir de la concentration volumique en nanoclusters  $\Phi_0$  et du paramètre magnétique  $\alpha_0$  dépendant du champ magnétique externe  $H_0$ . Le potentiel chimique doit être constant dans la suspension ce qui implique que  $\xi = \xi_0$ . La valeur de  $\alpha_c$  correspond à la valeur de la courbe  $\alpha = cte$ , dont le plateau de condensation coïncide avec la droite  $\xi = \xi_0$ . De plus, les concentrations  $\Phi_L$  et  $\Phi_G$  en nanoclusters sur les deux faces du bord du nuage sont obtenues graphiquement par l'intersection de la droite horizontale correspondant à  $\xi = \xi_0$  avec la courbe binodale. La différence  $\Phi_L - \Phi_G$  représente un saut de concentration sur la surface de nuage.

(e) *Forme du nuage*

La surface du nuage est symétrique à l'axe de la microsphère qui est parallèle à la direction du champ magnétique. Elle est décrite par la fonction  $R(\theta)$  qui représente le segment entre le centre de la microparticule et un point situé sur la surface du nuage faisant un angle  $\theta$  avec la direction du champ [cf. Figure 5]. Le segment  $R(\theta)$  est normalisé par le rayon  $r_m$  de la microsphère. Le champ magnétique  $\alpha(R, \theta)$  en chaque point de la surface doit être égal au champ critique  $\alpha_c$  :

$$\alpha(R, \theta) = \alpha_0 h^2(R, \theta) = \alpha_c \quad (11)$$

avec  $h(R, \theta) = H(R, \theta) / H_0$ , le champ magnétique normalisé par le champ externe  $H_0$ . En utilisant les relations décrivant la distribution du champ magnétique autour de la microsphère [Eqs (8)] dans l'expression précédente, l'équation de la surface du nuage s'écrit :

$$R(\theta) = \left[ \frac{1 + 3 \cos^2 \theta}{(1 - 3 \cos^2 \theta) + \left[ (1 - 3 \cos^2 \theta)^2 + (1 + 3 \cos^2 \theta)(\alpha_c / \alpha_0 - 1) \right]^{1/2}} \right]^{1/3} \quad (12)$$

La forme du nuage des nanoclusters autour de la microparticule est calculée à l'aide de cette expression.

Afin de quantifier la taille du nuage on introduit la notion de sa longueur,  $L$ , comme étant une distance le long de l'axe de symétrie à partir de la surface de la microsphère jusqu'à l'extrémité du nuage [cf. Figure 5]. Cette distance est normalisée par le rayon de la microsphère :  $L = R(0) - 1$ . Sur la Figure 6 la forme du nuage est représentée pour une concentration initiale en nanoclusters  $\Phi_0 = 0,08\%$  et pour deux valeurs de champ magnétique  $H_0 = 4 \text{ kA/m}$  et  $H_0 = 12 \text{ kA/m}$ . Pour une faible valeur de champ magnétique le nuage est peu étendu et sa longueur est de 0,2 fois le rayon de la microparticule. Pour un champ magnétique plus élevé  $H_0 = 12 \text{ kA/m}$  le nuage est plus large et plus long avec une longueur d'environ 1,7 fois le rayon de la microparticule.

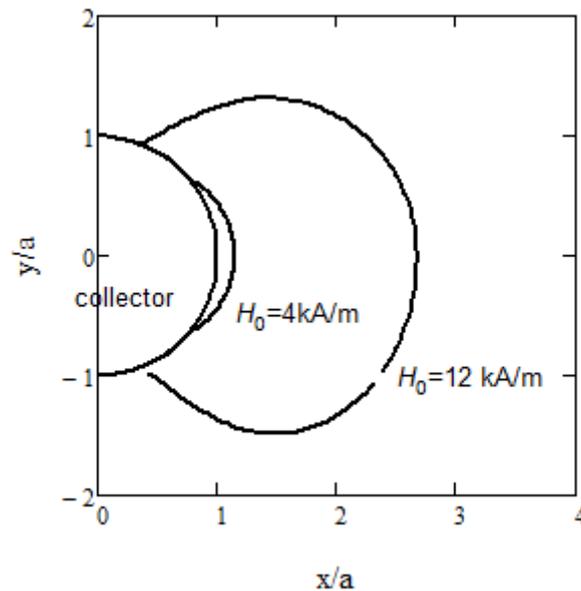


Figure 6 : Forme des nuages de nanoclusters calculée par le modèle thermodynamique [Eq (12)] pour deux valeurs de champ magnétique. La fraction volumique initiale en nanoclusters  $\Phi_0 = 0,08\%$ .

(f) Profil de concentration

Les profils de concentration dans la direction du champ magnétique et perpendiculairement à celui-ci sont représentés sur les Figures 7a et 7b respectivement pour la concentration initiale en nanoclusters  $\Phi_0 = 0,08\%$ . On voit que pour un champ magnétique externe  $H_0 = 12 \text{ kA/m}$ , la concentration à partir de la surface de la microparticule décroît dans la direction du champ magnétique. Ainsi, elle est maximale au niveau des pôles magnétiques de la microparticule puis diminue quasi linéairement à l'intérieur du nuage jusqu'à  $\Phi \approx 0,4$ . Au bord du nuage la concentration subit un saut brutal, elle passe de  $\Phi \approx 40\%$  sur sa face interne à

$\Phi \approx 0,7\%$  sur sa face externe. En s'éloignant du nuage dans la direction du champ, la concentration continue de diminuer jusqu'à tendre vers sa valeur initiale  $\Phi_0 = 0,08\%$  à l'infini. Pour un champ magnétique plus faible  $H_0 = 4 \text{ kA/m}$ , le saut de concentration est plus faible que pour  $12 \text{ kA/m}$ . En effet, pour un champ magnétique plus faible le plateau de condensation observé sur le diagramme de phase  $\xi-\Phi$  est plus proche du point critique [Figure 4a], d'où le saut de concentration  $\Phi_L - \Phi_G$  est plus faible.

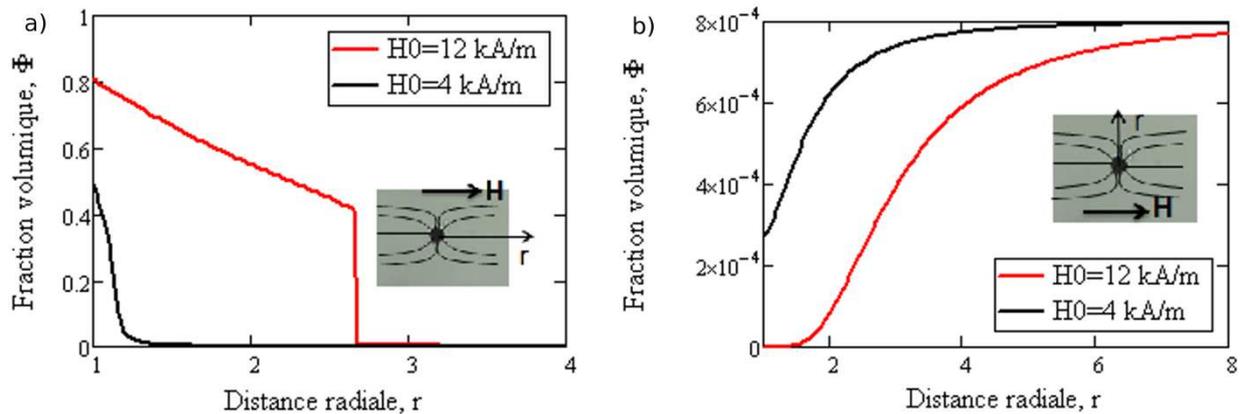


Figure 7 : Profil de concentration de la suspension de nanoclusters proche de la micropshère pour une fraction volumique initiale en nanoclusters  $\Phi_0 = 0,08\%$ . La figure (a) est le profil de concentration dans la direction du champ magnétique et la figure (b) le profil dans la direction perpendiculaire à la direction du champ magnétique.

Si on analyse le profil de concentration dans la direction perpendiculaire au champ magnétique, on voit que la concentration augmente progressivement lorsqu'on s'éloigne de la surface de la microparticule et atteint sa valeur initiale  $\Phi_0 = 0,08\%$  à l'infini. Ce comportement est expliqué par le fait que dans cette direction les interactions magnétiques sont répulsives, l'intensité du champ magnétique est nul à la surface de la particule [cf. Eqs (8)] puis augmente jusqu'à atteindre la valeur  $H_0$ , à l'infini. Ainsi, la concentration en nanoclusters augmente dans cette direction. Pour un champ magnétique externe  $H_0 = 4 \text{ kA/m}$  la concentration augmente plus rapidement que pour  $H_0 = 12 \text{ kA/m}$  car les interactions répulsives entre la microparticule et les nanoclusters sont plus faibles pour le premier champ.

Le profil de concentration calculé en deux dimensions autour de la microparticule est présenté sur la Figure 8 pour une fraction volumique initiale en nanoclusters  $\Phi_0 = 0,08\%$  et pour un champ magnétique externe  $H_0 = 12 \text{ kA/m}$ . Pour un champ magnétique assez fort, la concentration des nanoclusters dans la phase dense apparait d'un ou de deux ordres de grandeur supérieure à la concentration dans la phase diluée. On remarque une frontière bien

définie du nuage. Ce profil de concentration sera comparé à celui obtenu dans les expériences dans la Section 1.3.

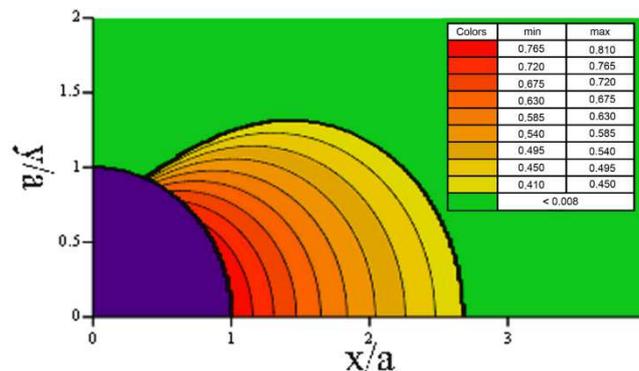


Figure 8 : Profil de concentration des nanoclusters autour d'une microsphère pour une fraction volumique initiale en nanoclusters  $\Phi_0=0,08\%$  et un champ magnétique externe  $H_0=12$  kA/m. Le dégradé de couleur correspond à la concentration locale de nanoclusters  $\Phi(r, \theta)$  exprimée en valeurs absolues (pas en pourcentage).

### 1.2.2. Modèle mécanistique

A partir d'une certaine valeur de champ magnétique appliqué  $H_0$  et de la fraction volumique  $\Phi$ , la transition de phase « liquide-gaz » peut apparaître dans tout le volume de la suspension et plus seulement au voisinage de la microparticule. Celle-ci se manifeste par l'apparition d'agrégats composés des nanoclusters. Ces agrégats peuvent être considérés comme des gouttelettes concentrées de ferrofluide de forme allongée. Si le champ magnétique est uniforme, la coexistence entre la phase concentrée (gouttelettes de ferrofluide) et la phase diluée (nanoclusters en suspension) est possible dans tout le volume de la suspension. La taille des gouttelettes est déterminée par le minimum de l'énergie libre (Zubarev and Iskakova, 2003).

Si le champ magnétique est non uniforme (comme c'est le cas au voisinage de la microparticule), les gouttelettes précipiteront sur la microparticule, coalesceront et formeront un gros dépôt de nanoclusters, condensés autour de la microparticule. Le nuage qui en résulte peut grossir infiniment jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'agrégats dans la suspension. En réalité, les agrégats de nanoclusters sont sujets à la sédimentation gravitationnelle. Comme on le verra dans la Section 2.3, les agrégats se trouvant relativement loin de la microsphère ne pourront parvenir jusqu'à cette dernière car ils s'immobiliseront au fond du récipient. Seuls les agrégats relativement proches de la microsphère seront capturés et contribueront à la

formation des nuages. On nommera ces agrégats « actifs ». Au bout d'un certain temps, il ne restera plus d'agrégats « actifs » dans la suspension et le nuage arrêtera de grossir.

En toute rigueur, l'équilibre thermodynamique n'est pas obtenu pour ce système. Nous ne pouvons plus appliquer le modèle thermodynamique en sa forme actuelle. En effet, le modèle thermodynamique prédirait une taille infinie des nuages. En réalité elle ne l'est pas, mais est définie par la compétition entre les temps caractéristiques d'agrégation, de sédimentation des nanoclusters et de leur migration provoquée par les forces magnétiques. A l'heure actuelle, on n'est pas capable d'estimer la taille du nuage dans le cas où la séparation de phase se fait dans le volume entier de la suspension. Par contre, on pourra calculer la forme du nuage et la distribution de la concentration au sein du nuage en fonction de son volume. Ces calculs sont basés sur une approche mécanistique faisant intervenir le bilan des contraintes s'exerçant sur la surface du nuage. On établit ce bilan dans la sous-section suivante 1.2.2.1 et on décrit le comportement du nuage qui en résulte dans la sous-section 1.2.2.2.

#### 1.2.2.1. Bilan des contraintes

On prend en compte les approximations suivantes :

**1.** Lors de l'application du champ magnétique, trois processus simultanés se passent dans la suspension :

- (a) la séparation de phase et l'apparition d'agrégats
- (b) la migration et l'absorption des nanoclusters « proches » par la microsphère
- (c) la sédimentation et l'immobilisation des nanoclusters « éloignés » au fond du récipient

Les deux derniers processus contribuent à la diminution progressive de la concentration des nanoclusters restant en suspension. A un moment donné, cette concentration devient suffisamment faible pour arrêter la séparation de phase. Le reste des agrégats « proches » seront absorbés et le nuage cessera de grandir. Il restera dans la suspension des nanoclusters isolés qui sont suffisamment petits (62 nm dans les expériences) et qui sont soumis à un fort mouvement Brownien qui les empêche de sédimenter. Les agrégats sédimentés au fond du récipient ne sont pas en équilibre thermodynamique avec le reste du système. Cependant, pour l'état final, on pose l'équilibre thermodynamique local entre les nanoclusters au sein du nuage et les nanoclusters isolés en suspension. Cette hypothèse nous permettra par la suite de calculer la répartition de la concentration des nanoclusters sur la surface du nuage.

2. La forme du nuage est trouvée par la condition de l'équilibre mécanique qui assure la continuité de la contrainte normale à la surface (Landau and Lifshitz, 1987). Le tenseur des contraintes dans la suspension de nanoclusters est donné par la relation suivante (Bashtovoi et al., 1988) :

$$\sigma_{ik} = - \left[ p + \mu_0 \int_0^H \left( M - \Phi \left( \frac{\partial M}{\partial \Phi} \right)_{T,H} \right) dH \right] \delta_{ik} - \frac{1}{2} \mu_0 H^2 \delta_{ik} + H_i B_k = -p_{tot} \delta_{ik} - \frac{1}{2} \mu_0 H^2 \delta_{ik} + H_i B_k \quad (13)$$

où  $M = \chi H$  est l'aimantation de la suspension de nanoclusters,  $p = -(\partial F_0 / \partial V)_T$  est la pression de la suspension définie à partir du terme non magnétique  $F_0$ , de l'énergie libre et prenant en compte les contributions du solvant et des nanoclusters,  $\delta_{ik}$  est le symbole de Kronecker et  $p_{tot} = p + \Pi$  est la pression totale de la suspension, égale à la somme de la pression  $p$  et de la pression osmotique magnétique  $\Pi$ , donnée par l'expression (5).

3. La composante normale du champ magnétique est discontinue à la surface du nuage. Il en résulte une discontinuité de pression appelée : saut de pression magnétique. Ce saut a été déterminé par Bashtovoi et al. (1988) à partir de la continuité des contraintes normales sur la surface du nuage [Eq(13)] en tenant compte des conditions limites des équations de Maxwell. Dans ce modèle, on négligera le saut de pression capillaire ainsi que les propriétés magnétiques de la phase diluée se trouvant à l'extérieur du nuage. Avec ces hypothèses, on obtient pour le saut de pression sur la surface du nuage, l'expression suivante :

$$p_{totG} - p_{totL} = \frac{1}{2} \mu_0 M_n^2 = \frac{1}{2} \mu_0 \chi^2 H_n^2 \quad (14)$$

avec  $p_{totG}$  et  $p_{totL}$ , les pressions, respectivement, sur la face externe (dans la phase gazeuse) et sur la face interne (dans la phase liquide) du nuage,  $M_n$  et  $H_n$ , les composantes normales de l'aimantation et du champ magnétique du côté interne de l'interface du nuage et  $\chi$ , la susceptibilité magnétique sur la face interne du nuage. Elle dépend de la concentration :  $\chi = \chi(\Phi)$  et cette dépendance sera obtenue ci-dessous.

La concentration en nanoclusters dans la phase gazeuse (à l'extérieur du nuage) est négligée, donc la pression dans la phase diluée  $p_{totG}$  est considérée constante en tout point externe du nuage tandis que la pression totale dans la phase liquide (au sein du nuage)  $p_{totL}$  varie en chaque point. La pression  $p_{totL}$  peut être déterminée à partir de la condition de

l'équilibre mécanique qui impose la somme nulle de toutes les forces volumiques, où, de manière équivalente, la divergence nulle du tenseur de contrainte :

$$\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = 0 \quad (15)$$

A partir de cette condition et en prenant en compte les équations de la magnétostatique ( $\text{rot}\mathbf{H}=\mathbf{0}$  et  $\text{div}\mathbf{B}=\mathbf{0}$ , où  $\mathbf{B}$  est le vecteur de l'induction magnétique), il est possible de calculer la pression totale dans la phase liquide en fonction du champ magnétique (Bashtovoi et al., 1988):

$$\nabla p_{totL} = \mu_0 M \nabla H \quad (16)$$

Avant d'intégrer cette équation, on choisit un point de référence situé à l'intersection du nuage avec la surface de la microparticule. Il sera, par la suite, appelé point d'ancrage [cf. Figure 5]. Il a pour coordonnées  $r=1$  et  $\theta=\theta^*$  (l'angle d'ancrage  $\theta^*$  sera trouvé dans la suite). En intégrant l'expression (16) à partir de ce point et sur la surface du nuage on obtient :

$$p_{totL} - p_{totL}^* = \mu_0 \int_{H^*}^{H(r,\theta)} M dH = \mu_0 \int_{H^*}^{H(r,\theta)} \chi H dH \quad (17)$$

où  $p_{totL}^*$  et  $H^*$  sont la pression totale et l'intensité du champ magnétique sur la face interne du bord du nuage au point d'ancrage et  $H(r,\theta)$  est le champ magnétique en tout point  $(r,\theta)$  sur la face interne du bord du nuage.

La surface du nuage est supposée intercepter la surface de la microparticule à angle droit, c'est à dire à  $90^\circ$ . A la surface d'une microsphère fortement aimantée, les lignes du champ magnétique sont perpendiculaires à sa surface. De ce fait, la composante normale  $H_n$  du champ magnétique à la surface du nuage au point d'ancrage est nulle. En accord avec l'équation (14), ceci implique qu' au point d'ancrage  $(1, \theta^*)$  le saut de pression à la surface du nuage est aussi nul :  $p_{totG}^* - p_{totL}^* = 0$ . On obtient alors en combinant les équations (14) et (17), l'expression suivante :

$$- \int_{H^*}^{H(r,\theta)} \chi H dH = \frac{1}{2} \chi^2 H_n^2 \quad (18)$$

Dans cette expression, la susceptibilité magnétique sur la face interne du bord du nuage dépend de la concentration en nanoclusters  $\Phi$  sur la même face du bord et donc de l'intensité du champ magnétique à la surface du nuage :  $\chi=\chi(\Phi(\alpha))$ . Pour retrouver cette fonction, on se sert de l'hypothèse (1) qui postule l'équilibre thermodynamique entre les nanoclusters non-sédimentés. Cette hypothèse implique l'égalité du potentiel chimique en tout point de la surface du nuage avec le potentiel chimique à l'infini :

$$\xi(\Phi, \alpha) = cte = \xi_{\infty}(\alpha_0) \quad (19)$$

Le potentiel chimique  $\xi_{\infty}(\alpha_0) = \xi(\Phi_{\infty}, \alpha_0)$  à l'infini correspond à la concentration de nanoclusters  $\Phi_{\infty}$  en suspension à la distance infinie par rapport la microparticule. A cause de la sédimentation des agrégats, cette concentration est inférieure à la concentration initiale  $\Phi_0$ . Comme déjà mentionné, la séparation de phase et la sédimentation s'arrêtent au moment où la concentration des nanoclusters isolés devient inférieure ou égale à la concentration minimale nécessaire pour avoir une séparation de phase. Cette concentration correspond à la concentration  $\Phi_G$  de la courbe binodale ; on la trouve en fonction du champ magnétique à l'infini  $\alpha_0$  et par résolution des équations (7) ou, graphiquement à l'aide du diagramme  $\alpha$ - $\Phi$  [Figure 2]. Le potentiel chimique  $\xi_{\infty}(\alpha_0) = \xi(\Phi_G(\alpha_0), \alpha_0)$  est alors trouvé à l'aide de l'équation (4), en remplaçant  $\Phi$  par  $\Phi_G(\alpha_0)$ . Notons aussi que la concentration  $\Phi_G(\alpha_0)$  se trouve sur le diagramme  $\xi$ - $\Phi$  par l'intersection de la droite  $\xi = \xi_{\infty}$  avec la branche gauche de la courbe binodale [cf. Figure 4b].

L'équation (19) est résolue numériquement et la concentration  $\Phi$  est trouvée en fonction du champ magnétique  $\alpha$  sur la surface du nuage et du champ magnétique externe (à l'infini)  $\alpha_0$ . Ainsi, la susceptibilité magnétique  $\chi(\alpha)$  (et par conséquent  $\chi(h)$ , avec  $h=H/H_0$ ) est trouvée en fonction du champ magnétique  $\alpha$  en remplaçant  $\Phi$  par  $\Phi(\alpha, \alpha_0)$  dans la formule de Looyenga [Eq (3)].

#### 1.2.2.2. Forme du nuage et profil de concentration

La composante normale  $H_n(R(\theta), \theta)$  du champ magnétique à la surface est reliée aux composantes  $H_r$  et  $H_{\theta}$  du champ magnétique et aux composantes  $n_r$  et  $n_{\theta}$  du vecteur unitaire normal par l'équation suivante :

$$H_n = \mathbf{H} \cdot \mathbf{n} = H_r n_r + H_{\theta} n_{\theta} = H_r \frac{1}{\sqrt{1+(R'/R)^2}} + H_{\theta} \frac{-(R'/R)}{\sqrt{1+(R'/R)^2}} \quad (20)$$

où les composantes du vecteur normal ont été exprimées en fonction de l'angle formé entre le vecteur normal et le vecteur du champ, ce dernier faisant intervenir la dérivé  $R' \equiv dR/d\theta$  de la fonction  $R(\theta)$  décrivant la forme de la surface. En combinant les équations (18) et (20), on arrive à l'équation différentielle suivante décrivant la forme  $R(\theta)$  du nuage :

$$-\frac{2}{\chi^2} \int_{h^*}^h \chi(h) h dh = \frac{(h_r - h_{\theta} R'/R)^2}{1+(R'/R)^2} \quad (21)$$

où la susceptibilité magnétique  $\chi(h) = \chi(\Phi(\alpha))$  est définie à l'aide des équations (3) et (19) et toutes les composantes du champ ont été adimensionnées par le champ externe  $H_0$  :  
 $h_r = H_r / H_0$  ;  $h_\theta = H_\theta / H_0$  ;  $h^* = H^* / H_0$  et  $h = H / H_0 = \sqrt{h_r^2 + h_\theta^2}$  .

En absence de pression capillaire, la dernière équation décrit précisément la forme du nuage sans faire appel à une quelconque hypothèse sur la distribution du champ. Le calcul le plus précis consisterait à faire des simulations numériques itératives de la distribution du champ en réajustant à chaque itération le bord du nuage par l'équation (21) et la susceptibilité  $\chi$  de la suspension par les équations (3) et (19). Afin d'éviter ces complexités mathématiques, on supposera encore une fois que la répartition du champ magnétique au sein du nuage est la même qu'autour de la microsphère isolée en absence de nuage. La distribution du champ est donc donnée par les équations (8) avec  $\beta=1$  et  $h^* = 3 \cos \theta^*$  . Cette hypothèse n'introduit pas la distribution du champ en dehors du nuage. Ainsi, elle ne contredit pas la discontinuité du champ magnétique et de la pression sur le bord du nuage [cf. hypothèse 3].

L'équation (21) est résolue numériquement pour trouver la fonction  $R(\theta)$  avec la condition initiale  $R(\theta^*)=1$ . Le dernier paramètre inconnu est l'angle d'ancrage  $\theta^*$  . Dans notre modèle, il augmente progressivement avec la taille du nuage. Il est relié au volume du nuage par l'expression suivante :

$$\frac{V_{nuage}}{V_m} = \frac{1}{2} \int_0^{\theta^*} \sin \theta [R^3(\theta) - 1] d\theta \quad (22)$$

avec  $V_m = 4\pi r_m^3 / 3$  le volume de la microparticule.

Le profil de concentration à l'intérieur du nuage est obtenu en utilisant la condition d'homogénéité du potentiel chimique [cf. hypothèse 1], c'est à dire en résolvant l'équation (9) en tout point interne du nuage. La forme du nuage, calculée à l'aide de l'équation (21) est montrée sur la Figure 9 avec le profil de concentration pour un champ magnétique externe  $H_0=16$  kA/m ( $\alpha_0=4,9$ ) et pour un volume du nuage fixé et égal à  $V_{nuage} = 5,2V_m$  . Le nuage a une forme allongée pour minimiser son énergie libre, c'est le cas similaire à l'extension des gouttes du ferrofluide sous l'effet du champ magnétique externe homogène (Bashtovoi et al. (1988) ; Blums et al. (1997)). La concentration des nanoclusters au sein du nuage diminue progressivement lorsque l'on s'éloigne de la surface de la microsphère dans la direction de l'axe de symétrie (ou du champ appliqué). La concentration subit un saut brutal au bord du

nuage séparant la phase condensée de la suspension de la phase diluée en dehors du nuage. La forme théorique du nuage sera comparée à la forme observée dans la Section 1.3.

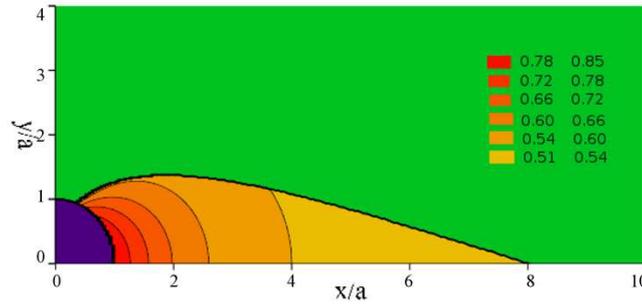


Figure 9 : Profil de concentration  $\Phi(r, \theta)$  et forme du nuage de nanoclusters calculé à partir du modèle mécanistique. Le volume du nuage est fixé à  $V_{nuage}=5,2V_m$ , l'intensité du champ magnétique  $H_0=16$  kA/m et la fraction volumique initiale est comprise dans la plage  $0,023\% \leq \Phi_0 \leq 51\%$  dans laquelle la suspension se sépare en phase même en absence de la microsphère. La légende des couleurs correspond à la concentraion locale en valeurs absolues (et non en pourcents).

Rappelons que la séparation de phase dans la suspension initiale (non-sédimentée) se passe dans une plage de concentrations initiales  $\Phi_G \leq \Phi_0 \leq \Phi_L$  correspondant au palier de condensation. Dans le cas de la Figure 9, à  $\alpha_0=4,9$ , la concentration initiale en nanoclusters est comprise dans la plage :  $0,023\% \leq \Phi_0 \leq 51\%$ , comme on peut le voir sur le diagramme de phase  $\xi-\Phi$  sur la Figure 4b. Evidemment la concentration initiale  $\Phi_0$  doit avoir un effet important sur le volume du nuage par le biais de son influence sur la cinétique d'agrégation et sur le taux de capture des agrégats par la microparticule. Cependant, à l'heure actuelle nous somme incapables de quantifier cet effet.

En revanche, nous savons prédire l'extension (la longueur) du nuage,  $L = R(0) - 1$  (longueur du nuage normalisée par le rayon de la microparticule), suivant son axe de symétrie en fonction de son volume imposé,  $V_{nuage}$ . Les deux grandeurs,  $L$  et  $V_{nuage}$  sont calculées à l'aide des équations (21) et (22), respectivement pour différentes valeurs d'angle d'ancrage  $\theta^*$  allant de 0 à 1,2. La dépendance théorique de la longueur du nuage en fonction de son volume est montrée sur la Figure 10.

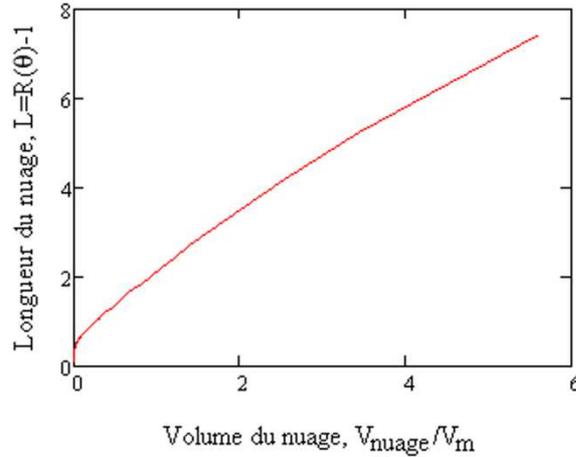


Figure 10 : Longueur du nuage en fonction du volume de nuage calculée en faisant varier l'angle d'ancrage  $\theta^*$ .

On voit que la longueur du nuage augmente progressivement avec le volume, ce qui signifie que le nuage s'étend de plus en plus suivant la direction du champ. La croissance de la taille du nuage correspond, dans notre modèle, à l'augmentation de l'angle d'ancrage. A partir d'un angle d'ancrage critique  $\theta^* \approx 1,2$  ( $69^\circ$ ), l'équation différentielle (21) n'a plus de solution réelle. Cet angle correspond au volume critique :  $V_{nuage} \approx 5,6V_m$ . Le modèle proposé est incapable de prédire le comportement des nuages au-delà de ce volume. Une raison possible de ce défaut peut venir de l'apparition de l'instabilité de surface. Ce phénomène, sera discuté en détail dans la Section 1-3 avec la comparaison théorie-expérience.

Notons finalement que le calcul de la forme du nuage peut être considérablement simplifié si l'on néglige la variation de la concentration au sein du nuage. On peut poser que cette concentration est homogène et égale à la concentration  $\Phi_L(\alpha_0)$  dans la phase condensée de la suspension, à l'infini de la microsphère. Cette dernière se calcule par la résolution des équations (8) ou se trouve graphiquement à l'aide du diagramme de phase  $\alpha-\Phi$  [cf. Figure 2]. En faisant cette hypothèse, la susceptibilité magnétique  $\chi$  sur le bord du nuage n'est plus une variable mais est une constante déterminée par l'équation (3) en remplaçant  $\Phi$  par  $\Phi_L(\alpha_0)$ . A cette condition, les équations (3), (19), (21) sont découplées et l'équation différentielle (21) prend la forme simplifiée suivante :

$$h^{*2} - h^2 = \chi \frac{(h_r - h_\theta R' / R)^2}{1 + (R' / R)^2} \quad (23)$$

Pour des volumes,  $2,5 < V_{nuage} / V_m < 5,6$ , l'équation (23) donne seulement quelques pourcents de déviation pour la longueur du nuage en comparaison avec le système complet d'équations (3), (19) et (21).

### **1.3. Résultats et comparaison “théorie-expérience”**

Rappelons que dans les expériences de visualisation nous avons utilisé la suspension de nanoclusters stabilisés stériquement dont le diamètre moyen en volume des particules est de 62 nm et la susceptibilité magnétique initiale  $\chi_n \approx 9,3$ . Dans la Section 1.3.1 on présentera les résultats des observations sur des temps relativement courts,  $t \leq 20$  min. Dans la Section 1.3.2 on détaillera le comportement des nuages en présence de séparation de phase dans la suspension. L'évolution des nuages est très lente dans ce cas et nécessite des observations sur des temps longs ( $t \approx 3$ h).

#### **1.3.1. Expérience sur un temps court**

Le comportement des nanoclusters autour de la microparticule va dépendre principalement des trois facteurs suivants :

- (a) le temps écoulé
- (b) la concentration volumique initiale en nanoclusters
- (c) l'intensité du champ magnétique externe

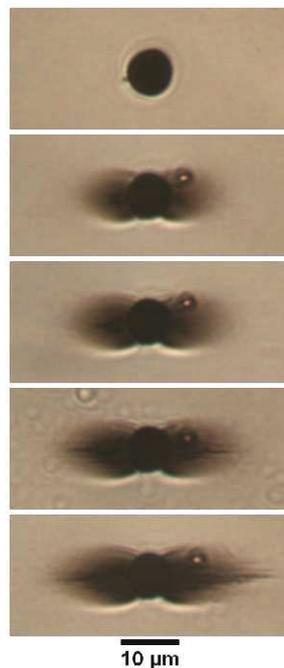
Trois séries de mesure sont effectuées pour voir la dépendance de l'accumulation des nanoclusters en fonction de ces trois paramètres.

La première série de mesures (sous-section 1.3.1.1) consiste à fixer la concentration volumique initiale en nanoclusters  $\Phi_0$  ainsi que l'intensité du champ magnétique  $H_0$  et d'observer l'accumulation des nanoclusters autour de la microparticule au cours du temps. Lors de la seconde série de mesure (sous-section 1.3.1.2), la concentration volumique initiale en nanoclusters  $\Phi_0$  reste constante mais l'intensité du champ magnétique externe  $H_0$  est modifiée. Enfin, lors de la dernière série de mesure (sous-section 1.3.1.2), le champ magnétique externe  $H_0$  restera constant et la concentration volumique initiale en nanoclusters  $\Phi_0$  sera modifiée.

#### 1.3.1.1. Effet du temps

L'expérience dure 30 minutes, elle est faite en présence d'un champ magnétique externe constant et égal à  $H_0=16$  kA/m pour une concentration volumique initiale en nanoclusters de  $\Phi_0=0,08\%$ .

Sur les photographies de la Figure 11, prises au cours du temps on observe une accumulation de nanoclusters autour de la microparticule. L'augmentation de la concentration se voit par un changement de contraste. Les nanoclusters forme un nuage (zone sombre au travers de lesquelles le faisceau lumineux ne passe pas) de part et d'autre de la microparticule. Les nuages ont une forme arrondie et possèdent une symétrie axiale dans la direction du champ appliqué.



*Figure 11 : Evolution de la taille du nuage de nanoclusters au cours du temps pour une concentration volumique initiale en nanoparticules  $\Phi_0=0.08\%$  et une intensité du champ magnétique  $H_0=16$  kA/m. La séquence d'images correspond aux différents temps à partir du moment où le champ magnétique est appliqué: du haut vers le bas: 0, 5, 10, 15 et 20 min.*

L'anisotropie du nuage provient de l'anisotropie des interactions magnétiques entre les nanoclusters et la microparticule magnétique. Les nanoclusters sont composés d'un grand nombre de nanoparticules, ce qui fait que leur moment magnétique (dans l'hypothèse de relaxation magnétique négligeable) est colinéaire au vecteur du champ  $\mathbf{H}$  en chaque point de la suspension. A cette condition, l'interaction nanocluster/microparticule est attractive dans la région où la valeur absolue  $H$  du champ est supérieure à la valeur du champ appliqué  $H_0$ , c'est

à dire pour  $H > H_0$ . Au contraire, dans la région où  $H < H_0$  les interactions deviennent répulsives. Ainsi les nanoclusters se concentrent dans la région d'interaction attractive et ne peuvent pas être attirés dans la région d'interaction répulsive. Ceci explique le fait que les nuages n'apparaissent jamais à côté de la zone équatoriale de la microparticule (où  $H < H_0$ ). Ils se forment plutôt à partir des pôles magnétiques de cette dernière. Il en résulte un nuage de forme allongée dans la direction du champ magnétique.

Au cours du temps, le volume et l'opacité du nuage augmente car une plus grande quantité de nanoclusters s'y agrègent.

#### 1.3.1.2. Effet du champ

Dans cette partie, la même concentration en nanoclusters est étudiée ( $\Phi_0=0,08\%$ ), mais l'intensité du champ magnétique appliqué varie. Quatre expériences sont réalisées au cours du temps pour différentes valeurs de champ magnétique externe  $H_0=4, 8, 12$  et  $16$  kA/m. Les photographies prises au cours du temps sont présentées sur la Figure 12.

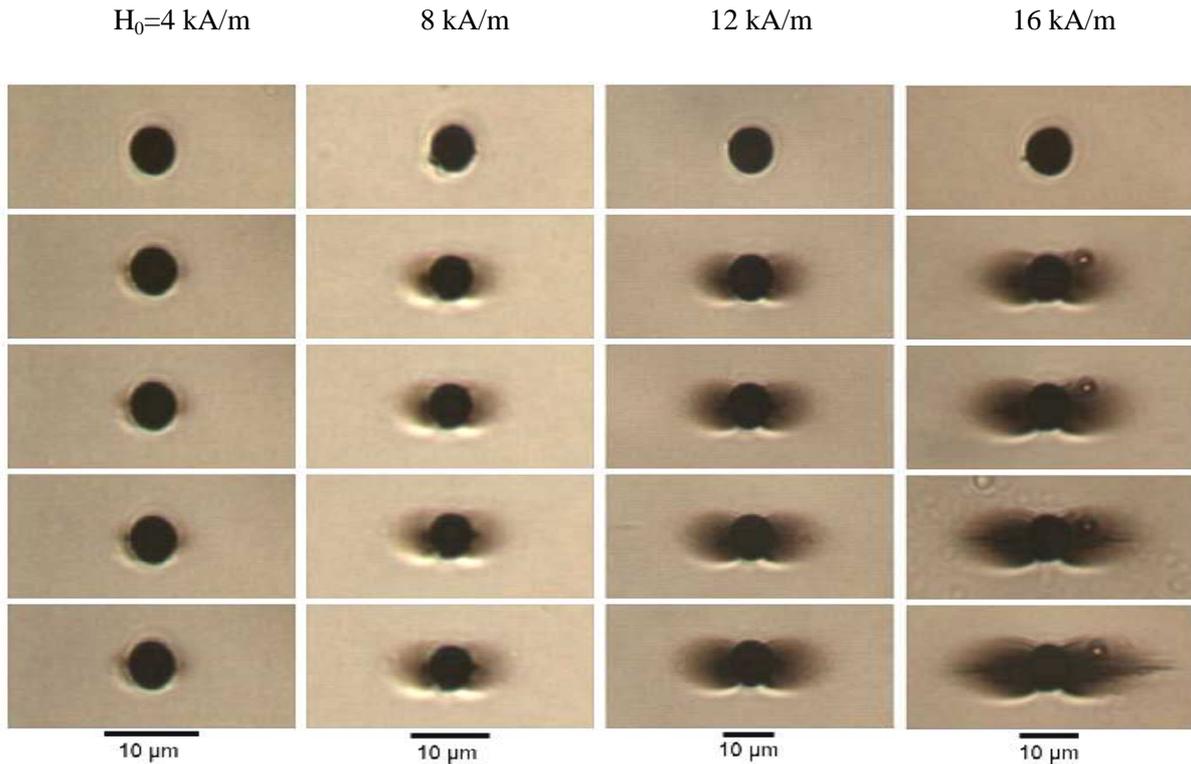


Figure 12: Influence de l'intensité du champ magnétique externe  $H_0$  sur la formation des nuages de nanoclusters. La concentration volumique initiale en nanoclusters est  $\Phi_0=0,08\%$ . La séquence d'images correspond aux différents temps : 0, 5, 10, 15 et 20 min.

Avec l'augmentation du champ magnétique externe, on voit qu'au cours du temps les nuages de nanoclusters deviennent plus larges, plus longs et plus opaques. Ce phénomène s'explique par l'augmentation du champ magnétique dans la zone d'interaction attractive, ce qui provoque une augmentation des interactions magnétiques entre la microparticule et les nanoclusters. De même, cette augmentation de champ magnétique favorise les interactions entre les nanoclusters. Ces interactions peuvent induire une transition de phase du type « liquide-gaz » au voisinage de la microparticule. Cette transition a probablement lieu sur les deux dernières séries d'images de la Figure 12, à  $H_0=12$  et 16 kA/m. Elle se manifeste par une apparition de zones très denses au voisinage de pôles de la microsphère.

### 1.3.1.3. Effet de la concentration

Cette fois-ci l'intensité du champ magnétique est gardée constante ( $H_0=16$  kA/m), cependant la concentration volumique initiale  $\Phi_0$  en nanoclusters varie. Les concentrations utilisées sont : 0,01%, 0,02%, 0,04%, 0,08%, 0,16% et 0,32%. Les images correspondantes sont montrées sur la Figure 13.

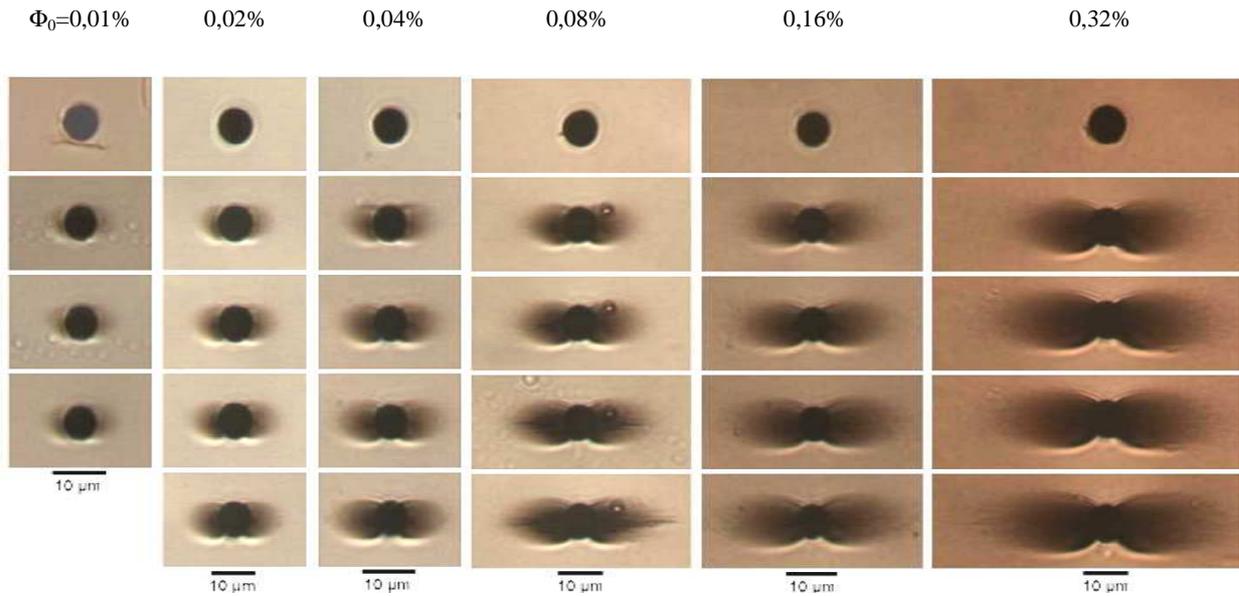


Figure 13 : Influence de la concentration volumique initiale  $\Phi_0$  en nanoclusters sur la taille des nuages de nanoclusters. L'intensité du champ magnétique est  $H_0=16$  kA/m. La séquence d'images correspond aux différents temps : 0, 5, 10, 15 et 20 min.

La taille ainsi que l'épaisseur des nuages augmentent avec la concentration initiale en nanoclusters. L'augmentation du volume des nuages de nanoclusters est due au renforcement des interactions dipolaires entre les nanoclusters avec une augmentation de leur concentration. Cet effet sera quantifié dans la sous-section suivante 1.3.1.4.

#### 1.3.1.4. Comparaison des résultats expérimentaux avec la théorie

Ces expériences durent 20 minutes. Une étude sur des temps plus longs montre que pour atteindre l'équilibre thermodynamique, la durée de 20 min n'est suffisante que dans le cas de faibles concentrations et/ou de champs magnétiques. En général, la durée de 20 min permet d'avoir une estimation expérimentale correcte de la taille du nuage dans le cas où la suspension ne se sépare pas en phase dans un champ  $H_0$  donné, donc pour  $H_0 \leq 12$  kA/m dans toute la plage de concentrations  $\Phi_0$  et pour  $H_0=14$  kA/m à  $\Phi_0 \leq 0,3\%$  [comme on peut l'établir à partir du diagramme de phase  $\alpha-\Phi$  sur la Figure 2]. Pour ces paramètres, la taille et la forme des nuages sont relativement proches de leurs grandeurs à l'équilibre. Ceci nous permet de comparer les expériences avec notre modèle thermodynamique. Cependant, dans le cas de séparation de phase, à  $H_0=16$  kA/m et  $\Phi_0 > 0,08\%$ , les expériences doivent être faites sur des temps d'observation plus longs. Ce point sera abordé dans la Section 1.3.2.

(a) *Taille du nuage*

Pour quantifier la taille du nuage observé, la longueur longitudinale du nuage est mesurée avec le logiciel ImageJ. Rappelons que celle-ci est la longueur du segment entre la surface de la microparticule et l'extrémité du nuage suivant son axe de symétrie [cf. Figure 5]. Le point se situant à l'extrémité du nuage a été déterminé comme un point où l'intensité de la lumière transmise est d'environ 10% inférieure à l'intensité de la lumière transmise loin de la microparticule et du nuage. La dépendance de la longueur du nuage normalisée par le rayon de la microparticule en fonction de la fraction volumique initiale en nanoclusters  $\Phi_0$  est représentée sur la Figure 14a pour un champ magnétique externe  $H_0=14$  kA/m. La Figure 14b représente la dépendance de la longueur du nuage en fonction de l'intensité du champ magnétique pour une fraction volumique initiale en nanoclusters  $\Phi_0=0,08\%$ . On trace sur les deux figures les dépendances théoriques obtenues dans le cadre du modèle thermodynamique. Rappelons que ce modèle considère les nuages comme la phase « liquide » condensée autour de la microsphère. La longueur théorique du nuage est obtenue par l'équation (12) en posant  $\theta=0$  :

$$L = R(0) - 1 = \left[ 2 \left( \sqrt{\frac{\alpha_c}{\alpha_0}} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{3}} - 1 \quad (24)$$

avec le champ critique  $\alpha_c(\alpha_0, \Phi_0)$  sur la surface du nuage trouvé par la résolution des équations (10).

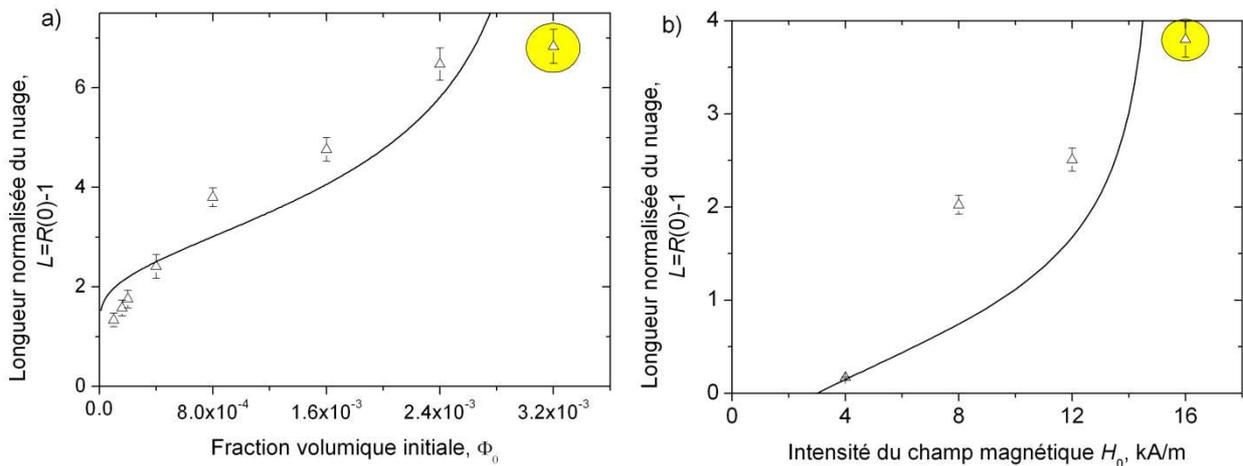


Figure 14 : Dépendance théorique (trait plein) et expérimental (points) de la taille du nuage normalisée par le rayon de la microparticule : a) en fonction de la fraction volumique initiale et pour un champ magnétique  $H_0=14$  kA/m et b) en fonction de l'intensité du champ magnétique  $H_0$  et pour une fraction volumique en nanoclusters  $\Phi_0=0,08\%$ . Les points expérimentaux sont obtenus au bout de 20min. Les points entourés correspondent à la séparation de phase dans tout le volume de la suspension.

On voit que la taille du nuage augmente en fonction de la fraction volumique initiale  $\Phi_0$  en nanoclusters et en fonction de l'intensité du champ magnétique  $H_0$ . Cette augmentation est due à l'augmentation des interactions dipolaires entre les nanoclusters avec la concentration et l'intensité du champ magnétique. Ces augmentations provoquent la condensation des nanoclusters autour de la microparticule. Plus précisément, l'augmentation de la concentration et du champ magnétique diminuent le seuil du champ critique  $\alpha_c$  de la transition de phase. Le bord du nuage (soumis au champ  $\alpha_c$ ) est donc repoussé de plus en plus loin de la surface de la microparticule. Dans le modèle, ceci correspond à la diminution du rapport  $\alpha_c / \alpha_0$  dans l'équation (24) et donc à la croissance de  $L$ .

Le modèle prédit une croissance très rapide de la taille du nuage à partir d'un champ magnétique  $H_0 > 14$  kA/m, suivi d'une divergence à  $H_0 \approx 15$  kA/m. Cette divergence correspond à une croissance infinie du nuage lorsque le champ critique  $\alpha_c$  de la transition de phase s'approche de la valeur  $\alpha_0$  du champ externe [cf. Eq (24)]. Dans la pratique, le cas  $H_0 \geq 15$  kA/m correspond à la séparation de phase dans tout le volume de la suspension, suivie d'une formation d'agrégats de nanoclusters, de leur migration vers la microparticule et de leur sédimentation au fond du récipient. Ces phénomènes ne sont pas pris en compte dans le modèle thermodynamique.

La théorie n'utilise pas de paramètres ajustables et est en accord semi-quantitatif avec les expériences dans les plages de concentration  $\Phi_0 \leq 0,24\%$  [Figure 14a] et de champ  $H_0 \leq 12$  kA/m [Figure.14b]. Les points entourés sur les deux figures correspondent à la séparation de phase dans la suspension. La taille de nuage mesurée au bout de 20 min est fortement sous-estimée en ces points car la formation des nuages est très lente lorsqu'il y a la séparation de phase. Ces points ne peuvent pas être comparés au modèle thermodynamique.

*(b) Forme du nuage*

Le profil de concentration calculé en deux dimensions est montré sur la Figure 15 pour une concentration initiale en nanoclusters  $\Phi_0 = 0,08\%$  et pour un champ magnétique externe  $H_0 = 12$  kA/m. Pour comparer la théorie avec l'expérience, la photographie du nuage, obtenue expérimentalement pour les mêmes paramètres, est ajoutée en bas de la figure. Le profil de concentration est comparé de manière qualitative car il est impossible de mesurer la concentration des nanoclusters dans les nuages observés expérimentalement. En effet, l'intensité lumineuse transmise à travers la majeure partie des nuages est nulle. Il est donc impossible d'établir des relations entre la concentration et l'intensité de la lumière transmise

car aucune loi optique (y compris la loi de Beer-Lambert) ne peut être applicable pour les régions opaques où la concentration en nanoclusters est trop importante.

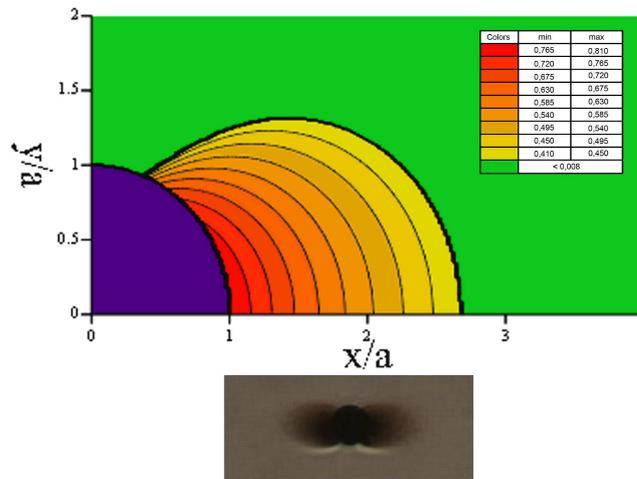


Figure 15 : Profil de concentration  $\Phi(r, \theta)$  et forme du nuage des nanoclusters pour une fraction volumique initiale en nanoclusters  $\Phi_0=0,08\%$  et un champ magnétique externe  $H_0=12$  kA/m. La légende des couleurs représente la concentration locale des nanoclusters en valeurs absolues (et non en pourcent). La photographie en bas de la figure inférieure montre le nuage de nanoclusters observé expérimentalement dans les mêmes conditions.

La comparaison des deux images de la Figure 15 montre que la théorie prédit correctement la taille et la forme arrondie du nuage mais ne réussit pas à reproduire sa structure interne. Sur la photographie, la concentration en nanoclusters semble varier doucement sans quelconque saut. Même si la région opaque est bien identifiable, la transition entre les deux phases se fait de manière diffuse. On n'observe pas d'interface bien définie. Le nuage tracé à partir du modèle théorique quant à lui, montre une nette séparation entre la phase dense et la phase diluée en dehors du nuage. Cette différence est attribuée à la polydispersité des nanoclusters qui n'a pas été prise en compte dans la modélisation. Il serait alors nécessaire de prendre en compte la distribution en taille des nanoclusters dans le modèle théorique pour s'approcher des résultats expérimentaux. En effet, les nanoclusters de diamètre plus important interagissent plus fortement entre eux (cf. le paramètre  $\alpha$  régissant la séparation de phase) et avec la microsphère. Ils vont donc s'accumuler sur les pôles de la microparticule et former une phase « liquide » dense. Les nanoclusters de diamètre plus petit ne sont pas assez gros pour subir une transition de phase. Ils vont donc former un nuage diffus autour de la zone condensée constituée des gros nanoclusters.

Notons finalement que le modèle thermodynamique ne prend pas en compte une discontinuité de pression sur la surface des nuages. Cette discontinuité est fortement probable

dans le cas d'une nette séparation entre la phase condensée au sein du nuage et la phase diluée en dehors du nuage. Dans les expériences, la transition entre les deux phases est diffuse. La concentration, le champ et la pression varient donc de manière continue. Ceci devrait adoucir les erreurs du modèle liées à l'absence des sauts de pression capillaire et magnétique sur la surface du nuage. La correspondance semi-quantitative entre la théorie sans paramètre ajustable et les expériences montre la validité de cette approche.

### 1.3.2. Expérience sur un temps long : rôle de la séparation de phase

#### 1.3.2.1. Observations expérimentales

Nous avons vu dans la section théorique 1.2.2 que la séparation de phase dans la suspension change considérablement la physique du captage. La cinétique d'agrégation des particules nanométriques est apparemment un processus très lent comparé à la migration de nanoclusters isolés. De plus, les distances parcourues par les agrégats pour aller vers la microsphère peuvent s'étendre à une centaine de diamètres de cette dernière, ce qui résulte en temps de parcours assez long. Ces particularités nous incitent à faire des observations plus longues afin d'établir le rôle de la séparation de phase sur l'efficacité de captage. Les expériences durent 3h, c'est le temps maximal admissible pour éviter la dégradation des échantillons. Elles sont réalisées pour trois concentrations volumique initiale en nanoclusters  $\Phi_0=0,01\%$ ,  $0,16\%$  et  $0,32\%$ . Les échantillons sont préparés comme décrit dans la Section 1.1.2.

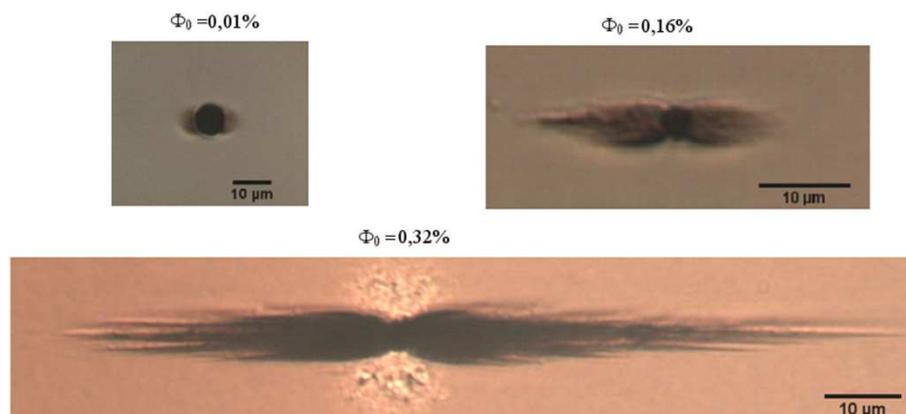


Figure 16 : Observation de la taille des nuages de nanoclusters sur des temps longs (3h) et pour une concentration initiale en nanoclusters  $\Phi_0=0,01\%$ ,  $0,16\%$  et  $0,32\%$ .

Une frontière distincte entre la phase liquide et la phase gazeuse est visible pour la concentration volumique initiale la plus importante  $\Phi_0=0,32\%$ . Pour les deux autres concentrations, plus faibles, celle-ci est moins prononcée. Pour la plus faible fraction volumique initiale en nanoclusters (0,01%) l'état d'équilibre est atteint, le processus d'accumulation des nanoclusters est terminé. Il en résulte un nuage de faible taille ne présentant pas de contours distincts. La séparation de phase dans la suspension n'est pas observée, à l'exception peut être d'une petite zone de nuage au voisinage de la microparticule.

Pour la concentration intermédiaire (0,16%) et pour l'expérience à 0,32%, le processus d'accumulation n'est pas totalement terminé, l'équilibre n'est pas encore atteint. Au bout de 3h il y a encore des nanoclusters qui viennent se déposer sur les nuages. De plus, pour ces concentrations, au bout d'un temps suffisamment long, on observe une séparation de phase dans tout le volume de la suspension. Les agrégats de nanoclusters se forment et arrivent constamment sur le nuage. Ces agrégats ont une épaisseur d'environ  $1\ \mu\text{m}$  et une longueur d'environ  $100\ \mu\text{m}$ . Ils sont relativement gros et sédimentent à la surface de la lame de verre. Une fois sédimenté, leur mouvement devient difficile, probablement à cause de la friction solide avec la lame. On constate ainsi un fort ralentissement du grossissement des nuages au cours du temps. Ce ralentissement est probablement lié à la diminution de la quantité disponible de nanoclusters à cause de la sédimentation. L'état d'équilibre est atteint quand tous les agrégats ont sédimentés et qu'il n'y a plus d'agrégats libres en suspension. Dans ce cas, l'accumulation des nanoclusters autour de la microparticule sera totale. Ainsi la taille du nuage dépend fortement de la concentration volumique initiale en nanoclusters. Ces observations expérimentales confirment qualitativement le scénario de comportement en présence de séparation de phase, proposé en début de la Section 1.2.2.

#### 1.3.2.2. Comparaison « théorie-expérience »

Dans le cas de la séparation de phase dans tout le volume de la suspension, on applique l'approche mécanistique pour calculer les paramètres des nuages. Le profil de concentration et la surface du nuage sont calculés numériquement à partir des équations (9) et (19), (21), respectivement. Ils sont présentés sur la Figure 17 pour un champ magnétique externe  $H_0=16\ \text{kA/m}$ —( $\alpha_0=4,9$ ) pour le volume du nuage fixé et égal à  $V_{\text{nuage}}=5,2V_m$ . Une image expérimentale réalisée avec une concentration initiale  $\Phi_0=0,32\%$  est ajoutée en bas de la figure pour faire une comparaison qualitative avec les expériences.

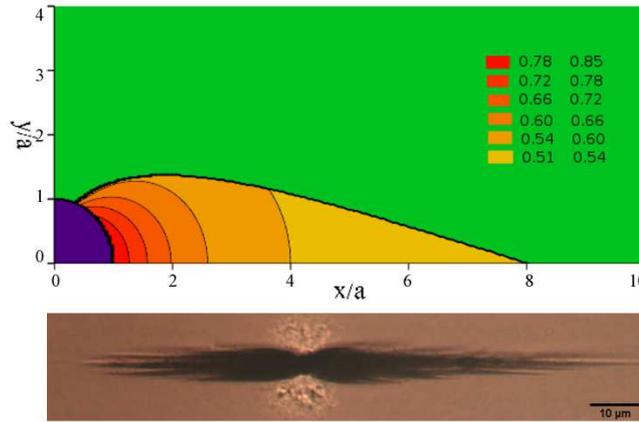


Figure 17 : Profil de concentration  $\Phi(r, \theta)$  et forme du nuage de nanoclusters calculés par le modèle mécanistique. L'intensité du champ magnétique  $H_0=16\text{kA/m}$  et le volume du nuage est fixé à  $V_{\text{nuage}}=5,2V_m$  dans les calculs. La légende des couleurs correspond aux concentrations locales des nanoclusters en valeurs absolues (et non en pourcent). Le nuage de nanoclusters observé expérimentalement dans les mêmes conditions et à la concentration initiale  $\Phi_0=0,32\%$  est montré sur la photographie en bas de la figure.

Les résultats expérimentaux et théoriques montrent une forme de nuage fortement allongée dans la direction du champ magnétique. Un allongement du nuage suivant le champ appliqué favorise une diminution de son énergie libre (Bashtovoi et al., 1988 ; Blums et al., 1997). Une comparaison quantitative n'est pas envisageable à l'heure actuelle car on ne sait pas prédire le volume du nuage en présence de la séparation de phase de la suspension. Nous envisageons l'estimation du volume du nuage, dans le futur, en prenant en compte dans le modèle la cinétique d'agrégation et la migration des agrégats sous l'effet du gradient de champ.

### 1.3.2.3. Instabilité de surface

Les images expérimentales des Figures 16 et 17, montrent des pics coniques sur la surface des nuages à  $H_0=16\text{ kA/m}$  et à  $\Phi_0=0,32$ . Ce type de pics a été observé sur les pôles de microgouttelettes de ferrofluide soumises à une séparation de phase induite par un champ appliqué (Promislow and Gast, 1996 ; Promislow and Gast, 1997). Cette instabilité de surface a été expliquée par l'anisotropie de l'énergie de surface. Cette anisotropie favorise certaines orientations de surface au détriment des autres. Par exemple, les simulations sur un cristal magnétique d'une maille BCT (body-centered-tetragonal) ont révélé des énergies de surface négatives lorsque l'angle  $\delta$  entre la surface et le champ devient supérieur à  $31^\circ$  (Lobkovsky and Halsey, 1995). Les surfaces planes avec  $\delta > 31^\circ$  sont ainsi totalement instables et

l'apparition de pics sur la surface est énergétiquement favorable. Ce phénomène fait clairement intervenir le saut de pression capillaire associé à l'énergie de surface. Nous avons négligé les effets capillaires dans notre modèle mécanistique. Cette hypothèse est probablement la source principale du problème numérique rencontré dans le modèle à des volumes de nuage  $V_{nuage} > 5,2V_m$  [cf. Section 1.2.2]. Dans l'avenir on tentera une amélioration de la théorie en y incluant les effets de l'anisotropie de la tension superficielle. Cependant ce développement nécessitera des efforts numériques considérables car le problème deviendra tridimensionnel.

Notons aussi que l'instabilité de surface considérée, apparaît dans le cas où l'énergie de surface est plutôt régie par les interactions magnétiques entre les particules appartenant à la couche de surface. C'est bien le cas d'une interface entre deux phases différentes de la même suspension magnétique. On ne doit pas confondre cette instabilité avec l'instabilité de Rosensweig (Rosenweig, 1985) de l'interface entre deux suspensions magnétiques distinctes et immiscibles. L'énergie de surface dans ce cas est plutôt régie par des interactions entre les molécules des liquides porteurs des ferrofluides. On suppose souvent que cette énergie ne dépend pas du champ appliqué.

#### **1.4. Effet de taille**

Afin de comprendre l'influence de la taille des particules sur leur capture par la microsphère, on compare le captage de nanoclusters de taille moyenne de 62 nm [ferrofluide stérique 2, cf. Section II-3.2] avec celui de nanoparticules isolées de taille de 11 nm [ferrofluide ionique 1, cf. Section II-3.1]. Pour ce faire, on réalise une expérience supplémentaire utilisant le ferrofluide ionique dilué à la fraction volumique en nanoparticules  $\Phi_0=0,32\%$ . Cette expérience est une expérience de courte durée, 20 min. La préparation de l'échantillon est décrite dans Section 1.1.2. L'intensité du champ magnétique est  $H_0=16$  kA/m. Les photographies sont prises toutes les 5 minutes et sont comparées à celles prises pour la suspension de nanoclusters de même concentration volumique. Les images sont présentées sur la Figure 18.

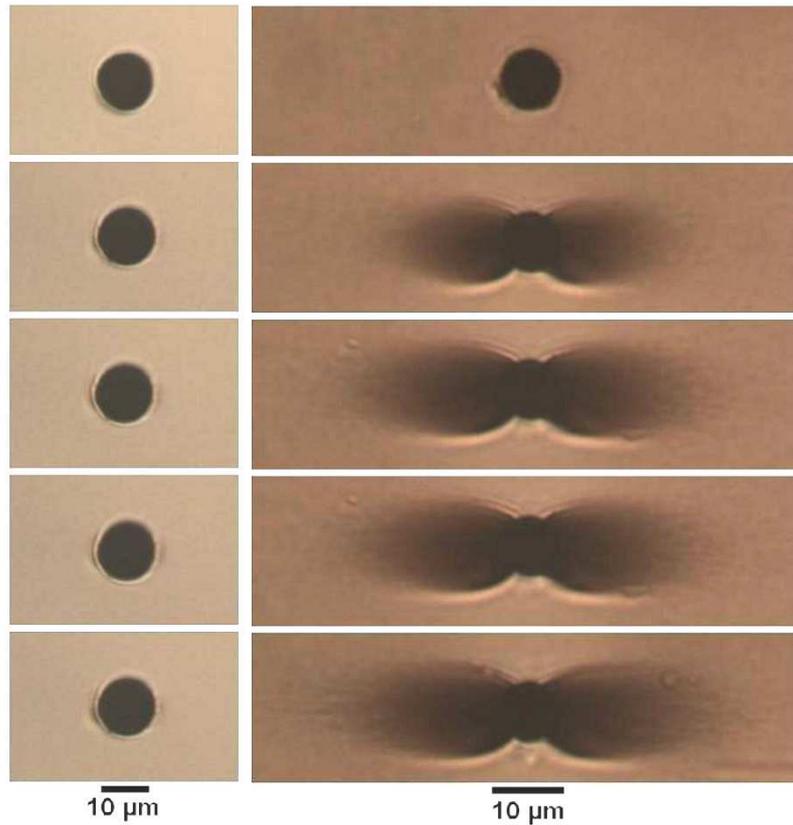


Figure 18 : Influence de la taille des nanoparticules/nanoclusters sur la formation du nuage pour un champ magnétique  $H_0=16 \text{ kA/m}$  et pour une concentration volumique initiale  $\Phi_0=0,32\%$ . La colonne de gauche correspond au ferrofluide ionique ( $d_n=11\text{nm}$ ) et la colonne de droite au ferrofluide stérique ( $d_n=62\text{nm}$ ). La séquence d'images correspond aux différents temps à partir du moment d'application de champ: 0, 5, 10, 15 et 20 min.

Sur la série à gauche des images, on remarque que les nanoparticules de 11 nm de diamètre forment de très petits nuages, proche de la microparticule. Ces nuages changent peu au cours du temps, ainsi au bout de 20 minutes leur longueur est d'environ 10% du diamètre de la microparticule.

Sur la série à droite des images, on voit que les nanoclusters de taille 62 nm forment des nuages importants. Ils grossissent au cours du temps et s'allongent dans la direction du champ sur des distances faisant plusieurs diamètres de microparticule.

Cette différence de longueur du nuage est due au fait que l'énergie d'interaction magnétique entre les particules est proportionnelle à leur volume. Le rapport des volumes moyens de nanoclusters et des nanoparticules isolées est environ égal à  $(62/11)^3 \approx 180$ . L'énergie magnétique est donc de deux ordres de grandeurs supérieures pour les nanoclusters par rapport aux nanoparticules isolées. Ainsi, la suspension de nanoclusters subit une

séparation de phase pour des champs magnétiques et des concentrations relativement faibles. Comme on l'a déjà expliqué, cette séparation de phase augmente considérablement la quantité de nanoclusters retenus par la microsphère. En revanche, les nanoparticules isolées restent stables contre l'agrégation. Leur mouvement brownien s'oppose à l'attraction magnétique et empêche le captage par la microsphère.

Dans la théorie, l'effet de taille intervient dans le paramètre d'interaction  $\alpha \propto V_n \propto r_n^3$ , [c.f. Eq (6)]. L'augmentation du volume  $V_n$  des particules conduit à une augmentation du paramètre  $\alpha$  qui décrit l'intensité des interactions magnétiques et contrôle la transition de phase [cf. diagramme de phase  $\alpha$ - $\Phi$  sur la Figure. 2].

## 2. CAPTAGE DES NANOCLUSTERS EN ECOULEMENT

Nous venons de voir dans la Section 1 que sous l'effet d'un champ magnétique appliqué les nanoclusters s'agrègent et forment des nuages autour d'une microparticule magnétique. Ces nuages s'agrandissent au cours du temps, ainsi qu'avec la concentration volumique initiale en nanoclusters et avec l'intensité du champ magnétique. Sous certaines conditions, on observe une transition de phase du type « liquide-gaz » au voisinage de la microsphère. A ce moment-là, la phase dense, dite « liquide », est condensée sur les pôles de la microparticule (nuage de nanoclusters) et la phase diluée, dite « gazeuse » occupe le reste de la suspension.

En pratique, lors de la filtration magnétique, la suspension est soumise à un écoulement autour des collecteurs magnétisés. Il est donc important de suivre le comportement des nanoclusters et de leurs nuages sous l'effet combiné d'un champ et d'un écoulement. Dans cette Section, on étudie la capture des nanoclusters lorsque la suspension de nanoclusters s'écoule autour de la microparticule magnétique en présence d'un champ longitudinal ou transversal à l'écoulement.

Dans une première partie (Section 2.1) nous verrons le dispositif expérimental, notamment la réalisation de la cellule d'écoulement. Dans une seconde partie (Section 2.2), nous développerons un modèle théorique décrivant la forme et la taille des nuages sous écoulement. Dans une troisième partie (Section 2.3) nous présenterons les résultats expérimentaux pour le champ longitudinal et transversal et les comparerons aux résultats théoriques.

## 2.1. Dispositif

Afin de faire les observations, nous utilisons le microscope Carl Zeiss Photomicroscope III muni d'un équipement similaire à celui utilisé dans les expériences statiques [c.f. Section 1.1]. Brièvement, la caméra CMOS permet l'acquisition des photographies. Les bobines de Helmholtz munies de noyaux d'acier génèrent un champ magnétique externe. L'échantillon (suspension diluée de nanoclusters) est observé en utilisant un objectif de grossissement  $\times 20$  à longue distance de travail (Olympus IC20). L'échantillon est préparé par dilution du ferrofluide stérique 2 dans de l'eau distillée MilliQ à des concentrations souhaitées comprises dans la plage  $0,08\% \leq \Phi_0 \leq 0,64\%$

### 2.1.1. Cellule d'écoulement

Nous avons fabriqué une cellule d'écoulement au sein de laquelle sont fixées de manière permanente des microparticules magnétiques. La cellule est composée des éléments suivants :

(a) une plaque de plexiglas. La transparence de ce matériau permet le passage du faisceau lumineux au travers. Cette plaque est percée à ses extrémités de façon à créer un canal d'entrée et un canal de sortie pour l'écoulement du ferrofluide.

(b) une lame de verre, sur laquelle les microparticules sont fixées. Nous utilisons une poudre de nickel (Nickel powder 99,8%, Alfa Aesar) tamisée et composée de particules sphériques de diamètre,  $d_m = 2r_m$ , compris entre 40 et 50  $\mu\text{m}$ . Afin d'immobiliser ces particules sur la lame de verre, on pose une très faible quantité de poudre sur la lame et on chauffe celle-ci dans un four à 700°C durant 2h. Le verre se ramollit, les particules s'introduisent légèrement à l'intérieur du verre et restent piégées à sa surface lorsque la lame se refroidit. Par les mesures d'aimantation nous avons vérifié que les microparticules gardent leur forte susceptibilité magnétique,  $\chi_{ms} \gg 1$ , après le traitement thermique dans le four.

(c) une plaque d'acier comportant un trou oblong. Cette plaque serre la lame de verre contre la plaque de plexiglas, les deux étant séparées par un joint silicone. Le trou oblong permet l'observation de l'écoulement.

(d) un joint silicone. Il permet la jonction entre la plaque de plexiglas et la lame de verre. L'épaisseur du joint crée une cavité entre la plaque de plexiglas et la lame de verre. A l'intérieur de cette cavité le ferrofluide peut s'écouler grâce à l'utilisation d'un pousse-seringue électrique.

Le schéma de la cellule est présenté sur la Figure 19. La cellule fait 60 mm de longueur (direction de l'écoulement,  $\mathbf{v}$ ), 10 mm de largeur (direction de la vorticité,  $\boldsymbol{\omega}$ ) et  $70 \pm 5 \mu\text{m}$  de hauteur (direction du gradient de vitesse,  $\nabla \mathbf{v}$ ). La dernière dimension a été mesurée à l'aide du microscope optique.

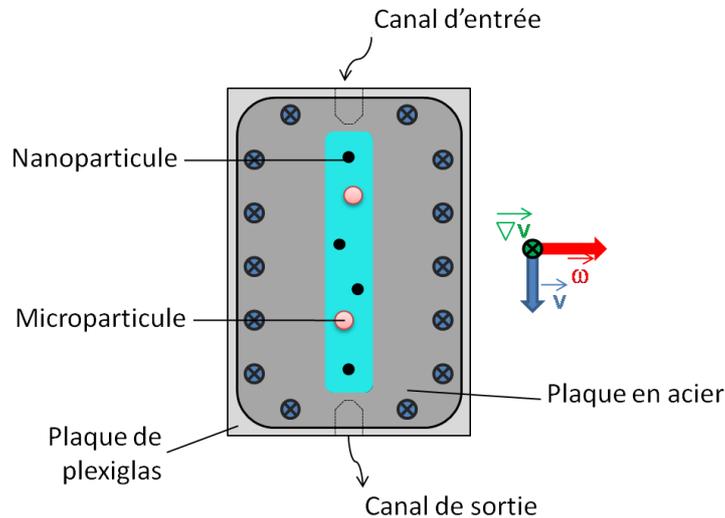


Figure 19 : Schéma de la cellule d'écoulement

Nous utilisons le pousse-seringue électrique KD Scientific KDS 100 Series. Il assure un écoulement de la suspension des nanoclusters dans la plage de débits volumiques :  $7 \cdot 10^{-3} \leq Q \leq 1 \cdot 10^{-1} \text{ mL/min}$  en utilisant des seringues de 12 mL. Ce débit correspond à la vitesse débitante  $v_0 = Q/S$  de la suspension dans le canal comprise dans la plage  $1,67 \cdot 10^{-4} \leq v_0 \leq 1,79 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$  avec S, la section transversale du canal. A l'échelle de la microparticule, ces vitesses correspondent à un nombre de Reynolds de l'ordre de  $10^{-1}$ . Un faible nombre de Reynolds ( $\text{Re} \ll 1$ ) correspond à un écoulement laminaire.

La seringue est connectée à l'entrée du canal d'écoulement par un tube flexible transparent en polyvinyle. Un autre tube flexible est placé en sortie du canal permettant la récupération du ferrofluide. La Figure 20 montre la connexion de la cellule d'écoulement avec le pousse-seringue.

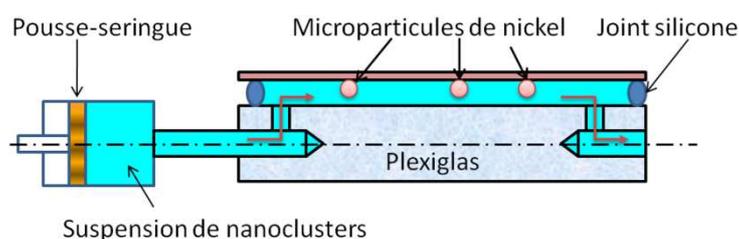


Figure 20 : Schéma du dispositif expérimental

### **2.1.2. Déroulement de l'expérience**

L'expérience se déroule en plusieurs étapes. D'abord, on remplit tout le système (seringue, tubes, canal d'écoulement) avec la suspension de nanoclusters à la concentration donnée. Ensuite, le champ magnétique externe est appliqué en absence d'écoulement durant 10 minutes. Sous l'effet du champ magnétique les nanoclusters magnétiques sont attirés vers les pôles de la microparticule et forment des nuages allongés dans la direction du champ appliqué.

L'étape suivante consiste à générer l'écoulement de la suspension à travers le canal en présence d'un champ magnétique. Le pousse-seringue est mis en marche et induit l'écoulement à travers le système à la vitesse désirée. Dans la cellule, la suspension s'écoule autour des microsphères de nickel fixées sur la paroi du canal. La taille et la forme des nuages condensés autour des microparticules sont modifiées. L'accumulation des nanoclusters autour d'une microsphère ciblée est observée à l'aide du microscope et les photographies sont enregistrées au cours du temps. Les photographies sont prises toutes les minutes durant un temps suffisamment long (environ 2h) pour obtenir l'état stationnaire. On admet que cet état est atteint lorsque la taille des nuages reste constante durant 30 minutes. Notons que les microparticules adhérentes sur la surface du canal sont relativement éloignées les unes des autres. Une telle disposition évite d'éventuelles interférences dans le processus du captage des nanoclusters sur les microparticules voisines.

## **2.2. Théorie**

Le but est de déterminer la taille et la forme du nuage de nanoclusters soumis à un champ magnétique externe ainsi qu'à un écoulement. Le comportement du nuage dépend du mouvement brownien, de la force magnétique et de la force hydrodynamique qui agissent sur les nanoclusters. La prise en compte simultanée de ces trois effets complique considérablement la description théorique. Pour simplifier, nous estimerons d'abord l'importance de chacun de ces effets en calculant les nombres sans dimension établis par les rapports des énergies ou des forces évoquées (Sections 2.2.1 et 2.2.2). A partir de l'estimation de ces nombres sans dimensions, on pourra négliger les effets peu importants et nous pourrons procéder par la suite aux calculs de la forme (Section 2.2.3) et du volume (Section 2.2.4) des nuages sous écoulement dans un régime stationnaire.

### 2.2.1. Paramètre d'interaction magnétique

Dans un premier temps, la force due à l'agitation thermique et la force magnétique sont comparées en absence d'écoulement. Nous avons vu dans la Section 1.2.1 que le paramètre qui décrit l'importance des interactions magnétiques est le paramètre  $\alpha$ . Il représente le rapport de l'énergie magnétique d'un nanocluster sur l'énergie thermique. Nous rappelons ici l'expression (6) pour ce paramètre :

$$\alpha = \frac{\mu_0 H_0^2 V_n}{2kT} \quad (25)$$

où  $V_n = 4\pi r_n^3 / 3$  est le volume d'un nanocluster de rayon  $r_n$ . Pour une valeur de champ magnétique  $H_0 = 12$  kA/m, valeur de champ utilisée lors des expériences, le paramètre  $\alpha$  est de l'ordre de 3. Cette valeur est suffisamment importante pour induire une transition de phase dans la suspension de nanoclusters. En effet, d'après le diagramme de phase  $\alpha$ - $\Phi$  [Figure 2] la suspension de nanoclusters peut subir une transition de phase du type « liquide-gaz » pour des valeurs du paramètre d'interaction  $\alpha > 2,3$ .

Nous avons pris en compte cette transition de phase dans la Section 1.2 lorsque nous avons étudié la capture des nanoclusters en absence d'écoulement. Nous avons vu que cette transition provoque des nuages de nanoclusters très denses avec une fraction volumique variable au sein du nuage mais assez proche de la fraction volumique de la compaction maximale de la structure FCC (face centered cubic lattice)  $\Phi_{\max} \approx 0,74$  [cf. Figures 8 et 9]. Nous avons aussi prouvé que le fait de ne pas prendre en compte la variation de la concentration au sein du nuage n'engendrait pas d'erreurs significatives sur la forme des nuages [cf. Eq (23) vs. Eq (21)]. Ceci nous permettra de négliger cette variation dans le cas présent (capture sous écoulement). Dans cette section nous allons donc considérer les nuages comme des zones liquides ayant une concentration homogène  $\Phi_L$  de nanoclusters. Nous poserons cette concentration égale à la fraction volumique de compaction maximale  $\Phi_L \approx \Phi_{\max} \approx 0,74$ .

De plus, nous verrons dans les expériences que pour la plupart des concentrations initiales  $\Phi_0$  considérées et pour  $\alpha \approx 3$ , les suspensions sont sujettes à la séparation de phase. Les agrégats de taille micrométrique se forment au sein de la suspension. Ces agrégats sont relativement gros pour ne pas subir de mouvement brownien et ce sont plutôt eux qui migrent vers les microsphères. Ce fait nous permet d'exclure le mouvement brownien.

### 2.2.2. Nombre de Mason

Les interactions hydrodynamiques peuvent être estimées à partir du nombre de Mason. Ce nombre représente le rapport des forces hydrodynamiques  $F_{hydro}$  sur les forces magnétiques  $F_{mag}$  :

$$Ma = \frac{F_{hydro}}{F_{mag}} \sim \frac{\eta_0 \nu r_n}{\mu_0 m |\nabla H|} \quad (26)$$

où  $F_{hydro}$  est obtenue à partir de la force de Stokes,  $\nu$  est la vitesse locale de la suspension,  $\eta_0$  est la viscosité du fluide suspensé (eau),  $m \sim H_0 r_n^3$  est le moment magnétique d'un nanocluster de rayon  $r_n$  et  $|\nabla H| \sim H_0 / r_m$  est la valeur absolue du gradient de champ induit par la microparticule de rayon  $r_m$ .

La vitesse locale  $\nu$  n'est pas la même à l'extérieur qu'à l'intérieur du nuage. Il faut alors introduire deux nombres de Mason différents, l'un décrivant la région interne du nuage  $Ma_m$ , et l'autre décrivant la région externe,  $Ma_n$ .

#### 2.2.2.1. Nombre de Mason à l'échelle de la microparticule, $Ma_m$

Il décrit le rapport de la force hydrodynamique sur la force magnétique à l'intérieur du nuage. La vitesse du fluide  $\nu$  à l'intérieur du nuage est estimée comme la vitesse d'un liquide traversant un milieu poreux composé d'un empilement dense de nanoclusters. Nous utilisons pour ces estimations la solution analytique de l'écoulement de Stokes autour d'un ellipsoïde poreux oblong simulant un nuage allongé (Vainshtein et al., 2002) :

$$\nu = \frac{2\nu_0}{\Delta} \quad (27)$$

où  $\nu_0$  est la vitesse à l'infini et  $\Delta$  est une fonction reliée aux dimensions de l'ellipsoïde:

$$\Delta \sim \frac{a^2}{K} \quad (28)$$

avec  $a$  est le grand demi-axe du nuage et  $K$  la perméabilité hydraulique du nuage. Le nuage a une dimension comparable à celle de la microparticule, ce qui implique :  $a \sim r_m$ . La perméabilité du nuage est proportionnelle à la taille au carré des nanoclusters le composant :  $K \sim r_n^2$ . Ainsi la vitesse à l'intérieur du nuage a pour ordre de grandeur :

$$\nu \sim \nu_0 \left( \frac{r_n}{r_m} \right)^2 \quad (29)$$

En substituant la dernière expression dans l'équation (26) on en déduit le nombre de Mason décrivant l'écoulement de filtration à l'intérieur du nuage :

$$Ma_m = \frac{\eta_0 v_0}{\mu_0 H_0^2 r_m} \quad (30)$$

On voit que ce nombre correspond à l'échelle  $r_m$  (rayon de la microsphère). La valeur de ce nombre est calculée pour un champ magnétique expérimental  $H_0=12$  kA/m et pour la plage expérimentale des vitesses  $v_0$ . On obtient :  $10^{-5} < Ma_m < 10^{-3}$ .

Le nombre de Mason à l'intérieur du nuage est faible, ce qui montre que la force magnétique est prépondérante sur la force hydrodynamique. L'écoulement doit avoir un faible effet sur la microstructure du nuage. Ceci nous permet de supposer que l'influence de l'écoulement est négligeable sur la distribution de la concentration au sein du nuage, et, avec les arguments présentés dans la sous-section 2.2.2.1, poser cette concentration constante et égale à  $\Phi_L \approx \Phi_{\max} \approx 0,74$ .

#### 2.2.2.2. Nombre de Mason à l'échelle d'un nanocluster, $Ma_n$

Il exprime le rapport de la force hydrodynamique sur la force magnétique à l'extérieur du nuage mais très proche de sa surface. Celui-ci est estimé à une distance  $r_n$  de la surface du nuage.

La vitesse d'écoulement  $v$  à cette position est proportionnelle au taux de cisaillement  $\dot{\gamma} \sim v_0 / r_m$  sur la surface du nuage. En supposant un glissement négligeable sur cette surface on obtient :

$$v \sim \dot{\gamma} r_n \sim v_0 \left( \frac{r_n}{r_m} \right) \quad (31)$$

En remplaçant cette formule dans l'équation (26) on en déduit l'expression finale pour le nombre de Mason décrivant le comportement des nanoclusters sur la face externe du nuage à l'échelle d'un nanocluster (à l'extérieur du nuage). Il s'écrit :

$$Ma_n = \frac{\eta_0 v_0}{\mu_0 H_0^2 r_n} \quad (32)$$

On voit que ce nombre fait intervenir l'échelle  $r_n$  (rayon d'un nanocluster). Ce nombre de Mason est estimé pour les mêmes conditions que le nombre de Mason  $Ma_m$  à l'échelle de la microparticule. Il est compris entre :  $10^{-2} < Ma_n < 1$ .

Une valeur proche de l'unité montre que le mouvement des nanoclusters proche de la surface du nuage est sensible à l'écoulement. Les nanoclusters peuvent être emportés par l'écoulement loin du nuage, ce qui empêcherait sa croissance même en présence d'interactions magnétiques. La taille du nuage est donc directement liée à la valeur du nombre

de Mason  $Ma_n$  à l'échelle d'un nanocluster. C'est donc ce nombre qui doit davantage influencer le volume des nuages en présence d'écoulement.

### 2.2.2.3. Contraintes à la surface du nuage

La forme de la surface du nuage est régie par le bilan des contraintes sur cette surface. En absence d'écoulement, ces contraintes sont la pression et la contrainte magnétique [cf. Eq (13)]. En écoulement, une contrainte hydrodynamique s'ajoute et peut affecter la forme de la surface. Il est donc nécessaire d'estimer l'importance de cette dernière. Comme la taille du nuage est comparable à celle de la microsphère, la contrainte hydrodynamique sur la surface du nuage est du même ordre de grandeur que celle qui s'exerce sur la surface d'une microsphère isolée et soumise à un écoulement de Stokes ayant une vitesse  $v_0$  à l'infini :

$$\sigma_h \sim \frac{\eta_0 v_0}{r_m} \quad (33)$$

La contrainte magnétique est donnée par l'expression suivante [cf. deux derniers termes de la partie droite de l'Eq (13)] :

$$\sigma_{ik}^m = -(1/2)\mu_0 H^2 \delta_{ik} + H_i B_k \quad (34)$$

et a donc pour ordre de grandeur :

$$\sigma_m \sim \mu_0 H_0^2 \quad (35)$$

Le rapport des deux contraintes est obtenu par la division de l'équation (33) par l'équation (35) :

$$\frac{\sigma_h}{\sigma_m} \sim \frac{\eta_0 v_0}{\mu_0 H_0^2 r_m} = Ma_m \quad (36)$$

Ce rapport est du même ordre de grandeur que le nombre de Mason à l'échelle de la microparticule. D'après nos estimations présentées dans la sous-section 2.2.2.1, ce nombre est très faible devant l'unité. Ceci indique que la contrainte hydrodynamique sur la surface du nuage est négligeable devant la contrainte magnétique. Cette estimation nous permettra de déterminer plus facilement la forme de la surface dans la section suivante.

### 2.2.3. **Forme des nuages**

Considérons un écoulement de Stokes de la suspension des nanoclusters autour de l'ensemble formé par la microsphère magnétique et les deux nuages accrochés sur les deux pôles opposés de la microsphère. La géométrie du problème est présentée sur la Figure 21. Le champ magnétique, d'intensité  $H_0$  à l'infini, est longitudinal à l'écoulement ayant une vitesse  $v_0$  à l'infini. On introduit un système de coordonnées polaires  $(r, \theta)$ , avec l'origine (point O) au

centre de la microparticule. L'angle  $\theta$  décrit un arc de cercle dans le sens horaire à partir de l'axe Oz aligné dans la direction du champ magnétique. La surface du nuage est décrite par le rayon-vecteur  $\mathbf{R}$  dont la valeur absolue est une fonction de l'angle polaire :  $R=R(\theta)$ .

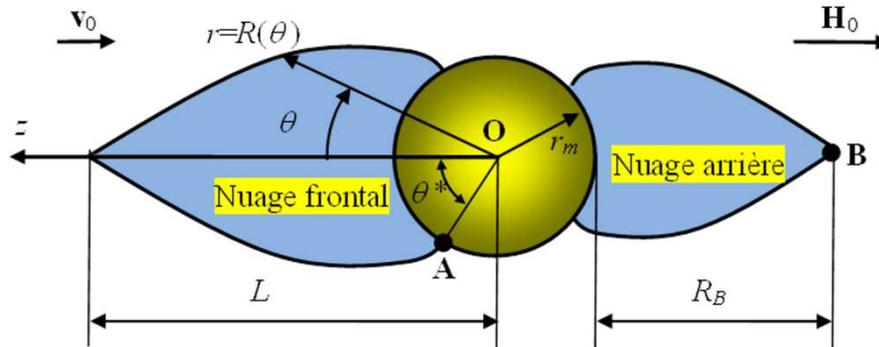


Figure 21 : Schéma de la géométrie du problème.

La forme du nuage est déterminée en prenant en compte les approximations suivantes :

1. La concentration des nanoclusters dans le nuage est considérée homogène et égale à celle de la compaction maximale pour un réseau FCC :  $\Phi_L \approx \Phi_{\max} \approx 0,74$  [cf. discussion dans les Sections 2.2.1 et 2.2.2.1].

2. La concentration et les propriétés magnétiques à l'extérieur du nuage sont négligeables.

3. La distribution du champ magnétique à l'intérieur du nuage est la même que celle du champ magnétique autour d'une sphère isolée de perméabilité magnétique infinie, elle est donc donnée par les équations (8) avec  $\beta \approx 1$ . Cette approximation n'est pas réellement justifiée mais elle permet d'obtenir une forme de nuage correcte en évitant des efforts numériques. Notons que cette approximation n'introduit pas de distribution du champ en dehors du nuage. Ainsi, elle ne contredit pas la discontinuité du champ et de la pression sur la surface du nuage, ce qui est également le cas dans le modèle mécanistique de la Section 1.2.2.

4. En se basant sur les estimations de la sous-section 2.2.2.3, on négligera les contraintes hydrodynamiques sur la surface du nuage devant les contraintes magnétiques. La forme des nuages sera donc identique à celle en absence d'écoulement. Selon l'hypothèse (1), la concentration  $\Phi_L$  et, par conséquent, la susceptibilité magnétique  $\chi$  de la phase condensée de nanoclusters sont constantes sur la face interne du bord du nuage. A partir de cette condition,

la surface du nuage est complètement décrite par l'équation (23), issue du bilan des contraintes normales sur la surface en absence de l'écoulement. On rappelle ici cette équation :

$$h^{*2} - h^2 = \chi \frac{(h_r - h_\theta R' / R)^2}{1 + (R' / R)^2} \quad (37)$$

Cette équation est résolue numériquement avec la condition initiale  $R(\theta^*)=1$ , avec  $\theta^*$  qui est l'angle d'ancrage [cf. Figure 21].

5. Dans cette approche, l'angle d'ancrage définit le volume du nuage. En faisant varier de manière artificielle cet angle entre 0 et une certaine valeur critique [cf. Section 2.2.4], nous verrons le volume du nuage progressivement augmenter. D'après l'hypothèse (4) et la sous-section 2.2.2.3, la forme du nuage n'est pas influencée par l'écoulement, dans la plage de nombre de Mason étudiée. Cependant, le volume des nuages est affecté par l'écoulement et doit dépendre du nombre de Mason  $Ma_m$ , selon les arguments présentés dans la sous-section 2.2.2.2. Il est ainsi indispensable de trouver l'influence de l'écoulement sur l'angle ancrage des nuages. Cette estimation est faite dans la Section suivante 2.2.4.

## 2.2.4. Taille des nuages : effet de l'écoulement

### 2.2.4.1. Bilan du flux de particules

Le point de départ repose sur le fait qu'en état stationnaire, le flux total des nanoclusters à travers la surface du nuage est nul :

$$J = \iint_S \mathbf{j} \cdot \mathbf{n} dS = 0 \quad (38)$$

avec  $\mathbf{j}$ , le vecteur de densité du flux et  $\mathbf{n}$ , le vecteur normal à la surface  $S$  du nuage.

L'estimation du flux est soumise à plusieurs hypothèses :

1. L'hypothèse clé de ce modèle est que l'état stationnaire ne peut être atteint que pour un volume précis du nuage. Pour mieux comprendre cette hypothèse, nous expliquons le comportement des nuages de manière plus détaillé.

Sous l'agitation thermique les nanoclusters se trouvant à la surface du nuage sont soumis à la diffusion : ils tendent à « s'évaporer » de la surface pour aller vers les zones de faible concentration. En absence d'écoulement, le flux diffusif est complètement compensé par le flux magnétophorétique, obligeant les nanoclusters « évaporés » à rentrer dans le nuage.

L'écoulement modifie cet équilibre du flux en ajoutant un flux convectif associé à la vitesse du fluide. Les estimations montrent qu'à proximité de la surface du nuage le flux magnétophorétique et les forces magnétiques augmentent lorsque le volume du nuage diminue et que sa surface devient plus proche de la microsphère. Ainsi, pour de faibles volumes  $V_{nuage}$ , la force attirant les nanoclusters vers le nuage est relativement importante et les nanoclusters sont absorbés par le nuage. Les forces hydrodynamiques, quant à elles, ne sont pas suffisantes pour emporter les nanoclusters « évaporés » loin du nuage. Le nuage grossit au cours du temps. Le flux total des nanoparticules arrivant au nuage est donc positif :  $J > 0$ .

En revanche, pour de grands volumes  $V_{nuage}$ , les forces hydrodynamiques deviennent suffisantes pour emporter les nanoclusters « évaporés » loin du nuage. Les forces magnétiques ne sont plus capables de retenir les nanoclusters à la proximité du nuage. Le flux total des nanoclusters est négatif  $J < 0$ , ce qui implique la diminution de la taille du nuage. Dans les deux cas, pour  $V_{nuage}$  grand ou petit, le volume du nuage évolue en diminuant ou en augmentant vers une même valeur finale ; celle de l'état stationnaire où le flux est nul :  $J = 0$ .

2. En prenant en compte l'effet décrit dans l'hypothèse (1), nous estimerons le flux  $J$  à proximité de la surface de nuage, à une distance de l'ordre d'un rayon  $r_n$  d'un nanocluster.

3. En absence d'écoulement, le flux diffusif  $\mathbf{j}_d$  compense le flux magnétophorétique  $\mathbf{j}_m$ . La densité du flux s'écrit :

$$\mathbf{j}_{eq} = \mathbf{j}_{d,eq} + \mathbf{j}_{m,eq} = \mathbf{0} \quad (39)$$

où l'indice « eq » signifie les grandeurs en équilibre thermodynamique. L'écoulement modifie la répartition de concentrations et, par conséquent, les flux de particules en ajoutant un flux convectif :

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_d + \mathbf{j}_m + \Phi \mathbf{v} \quad (40)$$

4. Considérons un écoulement relativement faible, pour lequel la position de la surface du nuage à l'état stationnaire est proche de la position en équilibre. Dans ce cas, les flux diffusif  $\mathbf{j}_d$  et magnétophorétique  $\mathbf{j}_m$  à proximité de la surface ne diffèrent que légèrement de leurs homologues  $\mathbf{j}_{d,eq}$  et  $\mathbf{j}_{m,eq}$  en équilibre. Il est impossible de prédire exactement cette différence sans résolution numérique de l'équation de diffusion-convection couplée aux équations de Stokes et de Maxwell. A l'heure actuelle nous sommes incapables d'établir la solution précise du problème. Nous nous contenterons de faire une estimation grossière de la taille du nuage. Pour cela nous négligerons la différence,  $\mathbf{j}_d - \mathbf{j}_{d,eq}$  entre les flux diffusifs. En

éliminant ces flux des équations (39) et (40), nous obtenons la densité  $\mathbf{j}$  du flux total à proximité du nuage :

$$\mathbf{j} \sim (\mathbf{j}_m - \mathbf{j}_{m,eq}) + \Phi \mathbf{v} \sim \Phi \frac{\mathbf{F}_m - \mathbf{F}_{m,eq}}{6\pi\eta_0 r_n} + \Phi \mathbf{v} \quad (41)$$

Cette densité est proportionnelle à la différence des forces magnétiques  $\mathbf{F}_m - \mathbf{F}_{m,eq}$  exercées sur les nanoclusters sous écoulement et en équilibre (toujours au voisinage du nuage). Le dénominateur dans le premier terme de la partie droite de l'équation (41) correspond au coefficient de friction hydrodynamique des nanoclusters sphériques. Le fait de ne pas prendre en compte la différence des flux diffusifs n'est pas vraiment justifiée. En théorie, cet écart peut apparaître du même ordre de grandeur que la différence des flux magnétophorétiques. Malgré cela, cette approche nous permettra de prédire correctement le comportement qualitatif des nuages et même d'obtenir un accord semi-quantitatif avec les expériences [cf. Section 2.3].

5. Sous écoulement, la répartition de la densité du flux  $\mathbf{j}$  sur la surface du nuage n'est pas forcément homogène. D'après nos observations [cf. Section 2.3] les nanoclusters rejoignent constamment la partie se situant à l'extrémité du nuage frontal et quittent la partie équatoriale. En régime stationnaire, le flux total  $J$  des particules captées est nul [cf. Eq (38)]. Les particules arrivant sur le nuage sont redistribuées au sein du nuage de manière à compenser la perte des particules quittant la zone équatoriale. La forme des nuages se reconstitue constamment et reste invariable au cours du temps (à l'exception de petites oscillations à courte échelle de temps). L'intégration de la densité du flux  $\mathbf{j}$  [Eq (41)] requiert encore la connaissance de la répartition des vitesses, de la concentration et du champ magnétique au voisinage du nuage. Pour contourner ce problème, nous introduisons des hypothèses supplémentaires.

6. Lors des expériences, le flux des particules est indétectable à certains endroits de la surface du nuage :  $\mathbf{j} \sim \mathbf{0}$ . Dans le cas du champ longitudinal, ces zones sont observées au niveau du nuage frontal dans la région proche du point d'ancrage (point A sur la Figure 21) et sur tout le nuage arrière. Dans le champ transversal ces zones sont localisées près du point d'ancrage (point A) pour les nuages de part et d'autre de la microparticule. En appliquant la condition  $\mathbf{j} \sim \mathbf{0}$ , on obtient à partir de l'équation (41) la relation suivante pour les composantes de la force et de vitesse normales à la surface:

$$(F_m)_n - (F_{m,eq})_n \sim -6\pi\eta_0 r_n v_n \quad (42)$$

7. Comme nous ne connaissons pas la distribution du champ et de la vitesse, il est raisonnable d'appliquer l'équation (42) que pour certains points caractéristiques du nuage, endroits pour lesquels :

(a) la densité du flux est nulle

(b) la composante normale du flux convectif,  $\Phi v_n$  est orientée vers l'extérieur du nuage et est responsable de l'érosion des agrégats

Ces deux points caractéristiques pour lesquels la vitesse et la force magnétique sont facilement estimées sont le point d'ancrage A pour le nuage frontal et le point B se situant à l'extrémité du nuage arrière [cf. Figure 21].

L'équation (41) permet d'estimer l'angle d'ancrage  $\theta^*$  (et par conséquent le volume des nuages) en fonction de la vitesse d'écoulement. Les deux nuages n'étant pas de même taille, cette estimation est faite séparément pour les deux nuages. Dans ce qui suit, on procède à cette estimation en appliquant l'équation (41) au point A pour le nuage frontal (sous-section 2.2.4.2) et au point B pour le nuage arrière (sous-section 2.2.4.3).

#### 2.2.4.2. Nuage frontal

La composante normale de la force magnétique  $(F_m)_n$  est reliée à la composante normale du gradient de champ magnétique  $\nabla_n H$  par la relation suivante :

$$(F_m)_n = \mu_0 m \nabla_n H = \frac{3}{2} \mu_0 \beta_n V_n \nabla_n (H^2) \quad (43)$$

avec  $\beta_n = \chi_n / (\chi_n + 3)$ , le facteur de contraste magnétique des nanoclusters ayant une susceptibilité magnétique  $\chi_n$ .

Au point A, les lignes du champ magnétique sont supposées être quasi-parallèle à la surface du nuage, c'est pourquoi, proche de ce point on s'attend à ce que la distribution du champ soit similaire à celle du champ créé par une microparticule en absence de nuage. En utilisant les équations (8) pour cette distribution, nous estimons d'abord le gradient de champ et puis la force magnétique au point A:

$$(F_m)_n = -9\mu_0 \beta_n V_n \frac{H_0^2}{r_m} \cos \theta^* \sin \theta^* \quad (44a)$$

La composante normale de la force magnétique à l'équilibre, c'est à dire en absence d'écoulement est calculée au point d'ancrage A pour la même position de la surface qu'en

absence de l'écoulement. Cette position correspond à un certain angle d'ancrage  $\theta^* = \theta_{eq}$  qui sera déterminé à partir de l'expérience [Section 2.3]:

$$\left(F_{m,eq}\right)_n = -9\mu_0\beta_n V_n \frac{H_0^2}{r_m} \cos \theta_{eq} \sin \theta_{eq} \quad (44b)$$

Au point d'ancrage A la composante de la vitesse normale  $v_n$  à la surface du nuage apparaît tangentielle,  $v_\theta$ , à la surface de la microparticule. Elle est calculée comme le produit du taux de cisaillement à la surface de la microparticule et du rayon du nanocluster. Le taux de cisaillement est estimé à partir de la distribution des vitesses autour d'une sphère isolée en absence de nuage en utilisant le résultat connu pour la répartition de vitesses (Happel et Brenner, 1983). Ceci donne une estimation assez grossière de la vitesse  $v_n$  intervenant dans l'équation (42) :

$$v_n = v_\theta \sim \dot{\gamma} r_n \sim \frac{3}{2} \frac{v_0}{r_m} r_n \sin \theta^* \quad (45)$$

En remplaçant les équations (44)-(45) dans l'expression (42), cette dernière s'écrit sous la forme adimensionnée suivante :

$$\frac{\cos \theta^* \sin \theta^* - \cos \theta_{eq} \sin \theta_{eq}}{\sin \theta^*} \approx \frac{Ma_n}{4\beta_n} \quad (46)$$

Cette équation fait apparaître le nombre de Mason  $Ma_n$  à l'échelle du nanocluster ce qui confirme notre hypothèse de la sous-section 2.2.2.2 disant que la taille de nuage (et donc l'angle d'ancrage  $\theta^*$ ) est régie par  $Ma_n$ . L'angle d'ancrage est donc obtenu en fonction du nombre de Mason en résolvant numériquement cette équation.

#### 2.2.4.3. Nuage arrière

Le point B se situe à l'extrémité du nuage arrière. Le rayon de courbure de la surface du nuage en ce point est estimé de l'ordre du rayon d'un nanocluster,  $r_n$ . Ceci implique de forts gradients de champ en ce point. Nous sommes seulement capables d'estimer un ordre de grandeur du gradient de champ au voisinage de ce point :

$$\nabla_n(H^2) \sim \frac{H_B^2}{r_n} \quad (47)$$

où  $H_B$  est l'intensité du champ magnétique au point B ( $r=R_B, \theta=0$ ). Un ordre de grandeur du champ  $H_B$  est donné par sa valeur au point B en absence de nuage :

$$H_B \sim H_0 \left( 1 + \frac{2}{R_B^3(\theta^*)} \right) \quad (48)$$

avec  $R_B(\theta^*)$ , la distance entre le centre de la microsphère et l'extrémité du nuage (point B). Cette distance caractérise la longueur de ce nuage [cf. Figure 21]. Rappelons que, dans notre modèle, la longueur du nuage est une fonction croissante de l'angle d'ancrage.

En combinant les équations (43), (47) et (48), on obtient une estimation de la force magnétique au point B en écoulement,  $(F_m)_n$ , et en équilibre,  $(F_{m,eq})_n$  :

$$(F_m)_n \sim \mu_0 \beta_n H_0^2 \left( 1 + \frac{2}{R_B^3(\theta^*)} \right)^2 r_n^2 \quad (49a)$$

$$(F_{m,eq})_n \sim \mu_0 \beta_n H_0^2 \left( 1 + \frac{2}{R_B^3(\theta_{eq})} \right)^2 r_n^2 \quad (49b)$$

La force en écoulement est déterminée à partir de l'angle d'ancrage  $\theta^*$  et la force en équilibre est déterminée à partir de l'angle d'ancrage  $\theta_{eq}$  en absence d'écoulement.

Le taux de déformation du liquide au voisinage du point B est régi par le rayon de courbure de la surface en ce point qui est de l'ordre d'un rayon  $r_n$  d'un nanocluster. Ceci permet une estimation de l'ordre de grandeur de la vitesse  $v_n$  au point B :

$$v_n \approx |\nabla \mathbf{v}| r_n \sim \left( \frac{v_0}{r_n} \right) r_n \sim v_0 \quad (50)$$

En remplaçant les équations (49)-(50) dans l'expression (42), cette dernière s'écrit sous la forme adimensionnée suivante :

$$\left( 1 + \frac{2}{R_B^3(\theta^*)} \right)^2 - \left( 1 + \frac{2}{R_B^3(\theta_{eq})} \right)^2 = c \frac{Ma_n}{4\beta_n} \quad (51)$$

Dans cette équation on a ajouté un facteur correctif  $c$  devant la partie droite de l'équation. Ce facteur est le seul paramètre ajustable du modèle. Les valeurs  $R_B(\theta^*)$  et  $R_B(\theta_{eq})$  sont les distances entre le centre de la microsphère et le point B, elles sont obtenues par résolution numérique de l'équation (37) décrivant la surface du nuage avec la condition initiale  $R(\theta = \theta^*) = 1$  pour  $R_B(\theta^*)$  et  $R(\theta = \theta_{eq}) = 1$  pour  $R_B(\theta_{eq})$ . Il faut également poser  $\theta=0$  dans la solution obtenue pour  $R(\theta)$ .

Notons que la taille et l'angle d'ancrage du nuage arrière sont aussi régis par le nombre de Mason  $Ma_n$  à l'échelle d'un nanocluster, en accord avec les estimations de la sous-section 2.2.2.2.

#### 2.2.4.4. Taille et forme des nuages : application numérique

Les équations (46) et (51) décrivent l'évolution de l'angle d'ancrage  $\theta^*$ , du nuage frontal et du nuage arrière, respectivement, avec la vitesse de l'écoulement, où, de manière alternative, du nombre de Mason  $Ma_n$ . Dans ces équations  $\theta_{eq}$  est l'angle d'ancrage en absence d'écoulement. Nous avons estimé cet angle à partir des images expérimentales [cf. par exemple l'image en bas de la Figure 16]. Il est approximativement égal à  $\theta_{eq} \approx 70^\circ$ . Notons que cette valeur est très proche de celle de l'angle critique  $\theta_c \approx 69^\circ$ , au-delà duquel notre modèle mécanistique ne trouve plus de solution pour la forme du nuage. Ce défaut du modèle a été associé à l'apparition des instabilités de surface [cf. sous-sections 1.2.2.2 et 1.3.2.3].

Rappelons que la longueur des nuages  $L = R(0) - 1$  a été introduite comme la distance entre la surface de la microsphère et l'extrémité du nuage normalisée par le rayon  $r_m$  de la microsphère [cf. Figure 21]. Dans le cas du nuage frontal, cette longueur a été calculée en fonction du nombre de Mason par la solution numérique de l'équation (37) avec la condition initiale  $R(\theta^*(Ma_n)) = 1$  et l'angle d'ancrage  $\theta^*(Ma_n)$  a été trouvé en résolvant l'équation (46). Dans le cas du nuage arrière la longueur  $L = R_B(\theta^*) - 1$  est directement calculée en fonction du nombre de Mason à partir de l'équation (51).

La forme des deux nuages peut être reconstruite pour différents nombres de Mason par la résolution de l'équation (37) avec des angles d'ancrage trouvés en fonction du nombre de Mason à l'aide de l'équation (46) pour le nuage frontal et de l'équation (51) pour le nuage arrière. Les formes des nuages calculées théoriquement sont montrées sur la Figure 22 pour le champ magnétique longitudinal à l'écoulement et pour les trois nombres de Mason:  $Ma_n=0$ ; 0,1 et 0,4. Dans le cas du nuage arrière la valeur du paramètre ajustable est  $c=1,6$ .

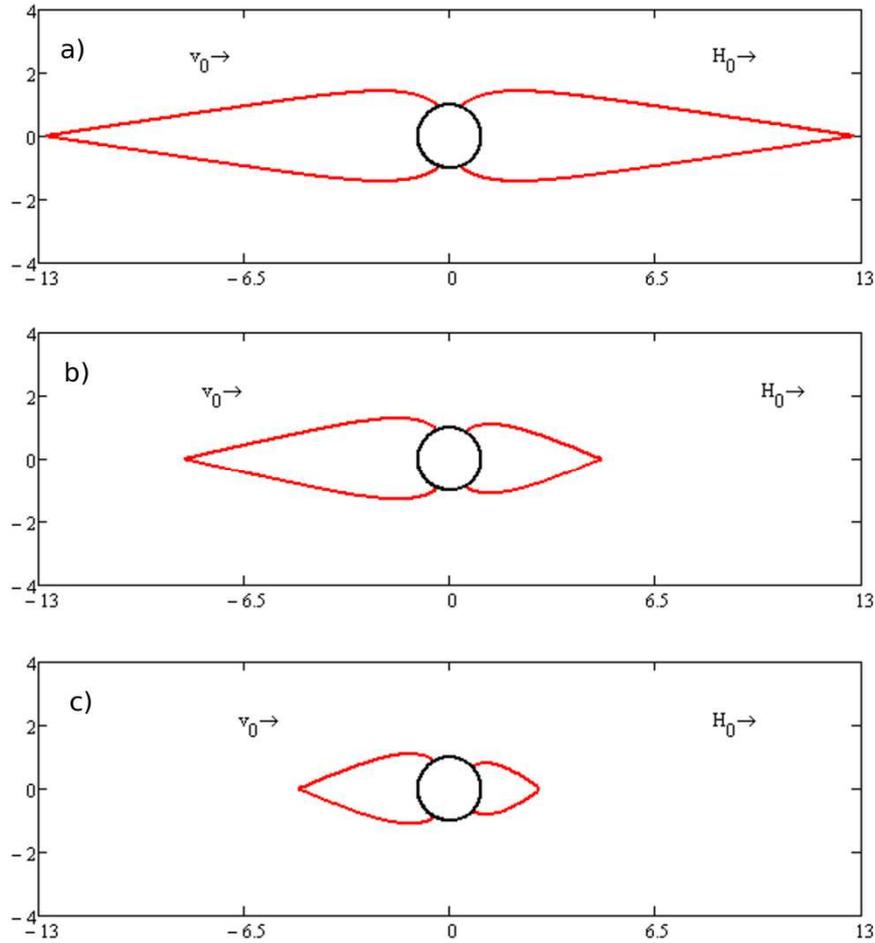


Figure 22 : Forme calculée des nuages de nanoclusters attachés à une microparticule en présence d'un champ magnétique longitudinal par rapport à l'écoulement. La figure (a) montre le nuage en absence d'écoulement ( $Ma_n=0$ ), les figures (b) et (c) montrent le nuage sous un écoulement de la gauche vers la droite à nombres de Mason égaux à  $Ma_n=0,1$  (b) et  $0,4$  (c).

Comme on le voit sur ces images, le modèle prédit des formes allongées du nuage en absence et en présence d'écoulement. On remarque une diminution de l'angle d'ancrage et de la taille des deux nuages avec l'augmentation du nombre de Mason. La taille du nuage frontal diminue plus lentement avec le nombre de Mason que celle du nuage arrière. Cette différence sera quantifiée et interprétée dans la Section 2.3 lors de la comparaison avec les expériences.

### 2.3. Résultats et discussion

Nous rappelons ici qu'il s'agit des expériences effectuées lors de l'écoulement de la suspension diluée des nanoclusters magnétiques à travers un canal plan au sein duquel sont fixées des microsphères aimantées sensées capter les nanoclusters. La géométrie et le protocole expérimentaux sont décrits en détail dans la Section 2.1. Nous décrivons dans cette

section les résultats de l'observation du dépôt (nuages) des nanoclusters autour des microparticules en portant une attention particulière à l'effet de la vitesse de l'écoulement.

Plusieurs expériences sont réalisées pour les deux directions du champ magnétique. Dans un premier temps, dans la Section 2.3.1, nous considérerons un écoulement de la suspension de nanoclusters parallèle à la direction du champ magnétique (champ longitudinal). Dans un second temps, dans la Section 2.3.2, nous étudierons l'écoulement perpendiculaire à la direction du champ magnétique (champ transversal).

Pour les deux configurations, nous conduirons deux séries d'expériences. La première consiste à faire varier la vitesse d'écoulement de la suspension et à étudier son influence sur le comportement des nuages de nanoclusters. Dans la seconde série, nous changerons la concentration volumique initiale en nanoclusters  $\Phi_0$  pour une vitesse d'écoulement constante et analyserons l'effet de la concentration sur la taille et la forme des nuages. Les expériences sont toutes faites pour un champ magnétique externe constant et égal à  $H_0=12$  kA/m.

Dans la Section 2.3.3 nous comparerons les dépendances expérimentales et théoriques de la taille des nuages en fonction du nombre de Mason.

### **2.3.1. Champ longitudinal**

#### **2.3.1.1. Observations générales**

Au début des expériences, la suspension de nanoclusters est au repos au sein de la cellule de l'écoulement. Lorsque le champ magnétique est appliqué, la microparticule de nickel acquiert un moment magnétique et commence à attirer les nanoclusters. On observe au cours du temps la formation des deux nuages accrochés aux pôles magnétiques de la microsphère et alignés dans la direction du champ appliqué. Ces nuages sont montrés sur la Figure 23b. Les nuages possèdent une symétrie axiale et sont identiques, dans la marge des erreurs expérimentales. Dans le but de comparer, nous montrons la microsphère isolée en absence de champ sur la Figure 23a.

Au bout de dix minutes nous commençons à pousser la suspension à travers le canal et observons l'écoulement autour des nuages accrochés à la microsphère. Sur la Figure 23c, l'écoulement se fait de la gauche vers la droite. Les forces hydrodynamiques modifient la taille des nuages. Ils semblent garder leur symétrie axiale mais deviennent inégaux en taille. Sur la photographie de la Figure 23d l'état stationnaire est atteint. Les nuages n'évoluent plus au cours du temps et le nuage qui fait face à l'écoulement a une plus grande taille que le nuage en aval de la microparticule. Le premier est nommé nuage frontal et le second, nuage arrière. Avant d'atteindre l'état stationnaire, les deux nuages s'agrandissent mais le nuage

frontal le fait plus rapidement que le nuage arrière. Ceci est probablement dû au flux plus important de nanoclusters arrivant sur le nuage frontal. Le nuage arrière est « caché » du flux par la microsphère et semble être mieux « protégé ».

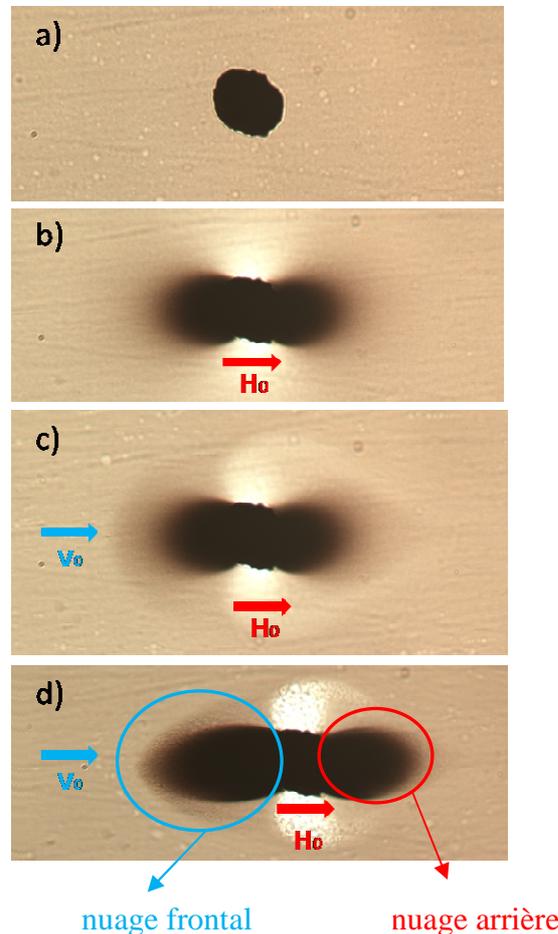


Figure 23 : a) microparticule de nickel, b) nuage de nanoclusters au bout de 10 min après l'application du champ magnétique  $H_0=12$  kA/m, sans écoulement, c) mise en route de l'écoulement à  $v_0=2,38 \cdot 10^{-4}$  m/s, d) état stationnaire pour  $H_0=12$  kA/m et  $v_0=2,38 \cdot 10^{-4}$  m/s.

### 2.3.1.2. Effet de la vitesse

La concentration volumique en nanoclusters est fixée à  $\Phi_0=0,64\%$ . La vitesse du ferrofluide varie de  $v_0=1,67 \cdot 10^{-4}$  m/s à  $v_0=1,79 \cdot 10^{-3}$  m/s.

La photographie de la Figure 24a représente la microparticule de nickel isolée en absence de champ magnétique et d'écoulement. Sur la photographie de la Figure 24b on observe la formation des nuages de nanoclusters autour de la microparticule sous l'effet du champ magnétique et en absence d'écoulement.

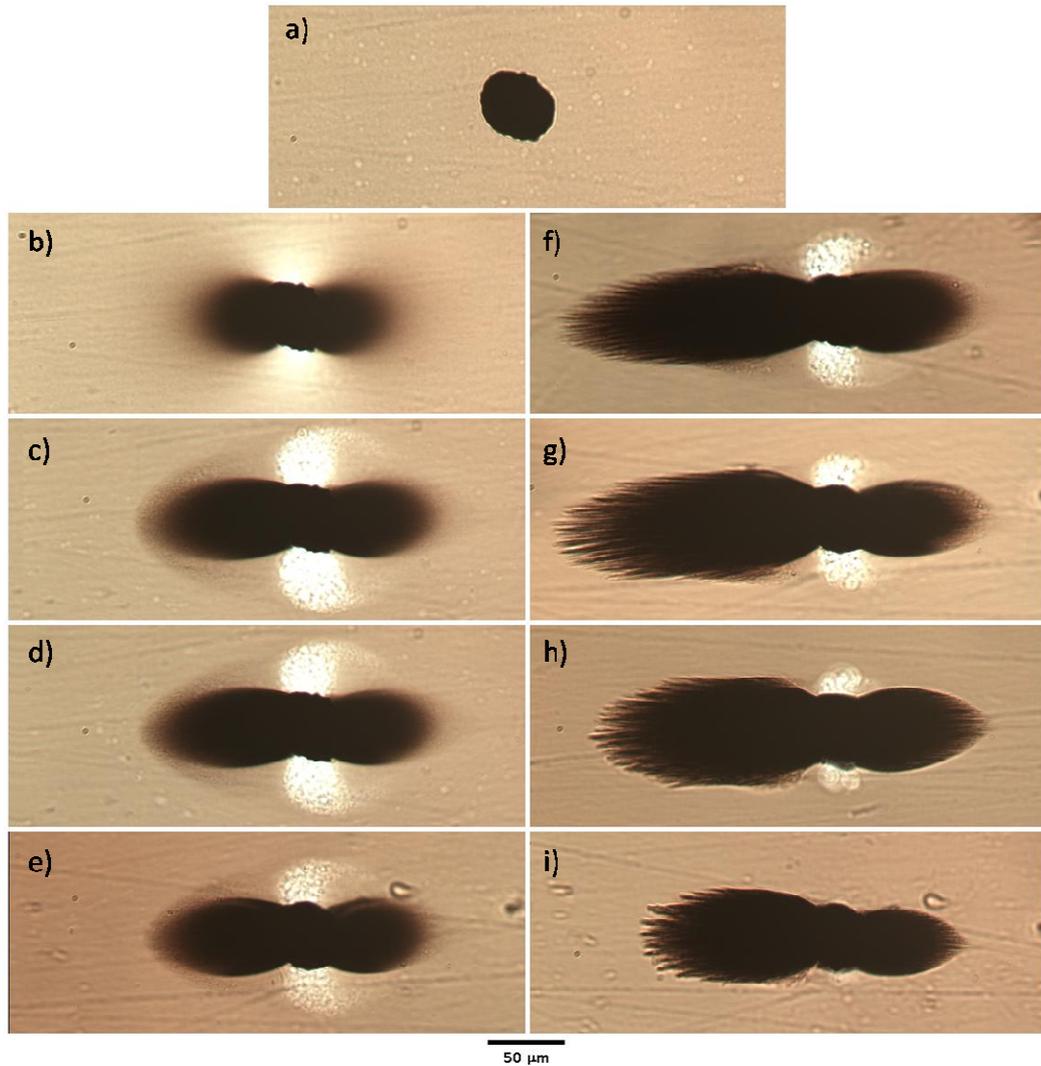


Figure 24 : Visualisation des nuages de nanoclusters autour d'une microparticule de nickel dans le champ magnétique longitudinal d'intensité  $H_0=12$  kA/m: a) microparticule de nickel isolée, b) nuage de nanoclusters en présence du champ magnétique et en absence d'écoulement, c)-i) nuage de nanoclusters soumis au champ magnétique et à l'écoulement se faisant de la gauche vers la droite : c)  $v_0=1,67 \cdot 10^{-4}$  m/s, d)  $v_0= 2,38 \cdot 10^{-4}$  m/s, e)  $v_0= 3,10 \cdot 10^{-4}$  m/s, f)  $v_0=4,05 \cdot 10^{-4}$  m/s, g)  $v_0= 5,95 \cdot 10^{-4}$  m/s, h)  $v_0=1,19 \cdot 10^{-3}$  m/s et i)  $v_0= 1,79 \cdot 10^{-3}$  m/s.

Les photographies sur la Figure 24c à 24i représentent l'accumulation des nanoclusters autour de la microparticule en état stationnaire sous l'effet du champ magnétique externe et en présence de l'écoulement à différentes vitesses. Chacune de ces images correspondent au temps écoulé depuis le début de l'écoulement d'environ 2h.

Pour des vitesses d'écoulement  $v_0 \leq 3,10 \cdot 10^{-4}$  m/s la longueur des nuages apparaît constante. A la vitesse  $v_0 \approx 3 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$  m/s la taille du nuage subit un saut important et puis diminue progressivement avec l'augmentation de la vitesse. Un tel changement saccadé de la taille du nuage avec la vitesse contredit notre modèle prédisant une diminution progressive de

la taille [cf. sous-section 2.2.4.4]. Cependant, ce comportement expérimental un peu inattendu s'explique facilement par la sédimentation des agrégats de nanoclusters.

Plus précisément, pour la concentration initiale  $\Phi_0=0,64\%$  et pour le champ appliqué  $H_0=12$  kA/m, la suspension subit une séparation de phase dans tout son volume. Des agrégats allongés de nanoclusters se forment et sont bien visibles avec le microscope optique. Ils ont une épaisseur de l'ordre d'1  $\mu\text{m}$  et une longueur de l'ordre de 100 $\mu\text{m}$ . Ces agrégats sont relativement gros et sont sujets à la sédimentation sous l'effet de leur poids. Pour des faibles vitesses d'écoulement, leur temps de parcours le long du canal jusqu'à la microparticule est plus petit que leur temps de sédimentation à travers l'épaisseur du canal, qui est de l'ordre de 70  $\mu\text{m}$ . Ainsi, les nuages sont principalement construits par les agrégats se formant à proximité de la microsphère. Les agrégats plus éloignés n'arrivent pas sur la microparticule mais s'immobilisent sur le fond de la cellule et ne bougent plus à cause des frottements avec le matériau de la cellule. Notons que nous avons déjà employé un scénario similaire dans les Sections 1.2.2 et 1.3.2 pour expliquer pourquoi le volume des nuages ne grandit pas indéfiniment en absence d'écoulement.

Pour des vitesses plus élevées, le temps de sédimentation des agrégats devient inférieur au temps de leur déplacement le long du canal. Les agrégats arrivent constamment sur les microparticules et forment des nuages relativement gros. Nous avons vérifié par les visualisations et par les estimations théoriques que la vitesse critique  $v_0 \approx 3-4 \cdot 10^{-4}$  m/s caractérisant un saut de la taille du nuage correspond bien à la transition entre le régime où les nanoclusters n'arrivent pas sur la microsphère à  $v_0 < 3 \cdot 10^{-4}$  m/s et le régime où les nanoclusters y parviennent à  $v_0 > 3 \cdot 10^{-4}$  m/s.

Dans le second régime, la taille du nuage semble respecter qualitativement le comportement décrit par notre modèle [cf. Section 2.2]. La taille est déterminée par la compétition entre les interactions hydrodynamiques et magnétiques. Lorsque la vitesse d'écoulement augmente, la force hydrodynamique augmente et emporte les nanoclusters de la surface des nuages loin en aval de la microsphère. En effet, avec la diminution de la taille des nuages, sa surface se rapproche de la microsphère et le champ magnétique devient important au niveau de la surface. Ceci permet de mieux retenir les nanoclusters au voisinage du nuage lorsque la vitesse augmente. Nous présenterons la dépendance graphique de la taille du nuage en fonction de la vitesse, ou plutôt du nombre de Mason, dans la Section 2.3.3 où nous comparerons les expériences avec la théorie.

### 2.3.1.3. Structure des nuages

Les nuages observés sont généralement opaques. Cependant, pour des faibles vitesses  $v_0 < 3 \cdot 10^{-4}$  m/s, le bord du nuage paraît diffus. Ceci est probablement dû à la polydispersité en taille des nanoclusters. Les gros nanoclusters possèdent une énergie magnétique plus importante que les petits. Ils s'agrègent proche de la microparticule et forment une phase « liquide » dense, tandis que les petits restent à la périphérie et forment une couche diffuse autour de la région condensée.

Pour des vitesses plus grandes,  $v_0 > 4 \cdot 10^{-4}$  m/s, la couche diffuse disparaît. La surface change, elle passe d'une forme arrondie vers une forme aiguë avec plusieurs pics coniques [Figure. 24 f-i]. Nous avons déjà vu cette structure de la surface des nuages en absence d'écoulement lors des observations de longue durée [cf. Figures. 16 et 17]. On a expliqué l'apparition des pics par l'instabilité de surface venant de l'anisotropie de l'énergie de surface [voir sous-section 1.3.2.3 pour les détails]. Brièvement, l'énergie de surface devient négative lorsque l'angle  $\delta$  entre la surface et le champ est supérieur à  $31^\circ$  (Lobkovsky and Halsey, 1995). Les surfaces planes avec  $\delta > 31^\circ$  sont ainsi totalement instables et l'apparition de pics sur la surface est énergétiquement favorable. On s'attend ainsi à l'apparition des pics en absence d'écoulement. Dans notre cas expérimental, les pics ne sont pas observés en absence d'écoulement, ni à faible écoulement [Figure 24 b-e]. L'absence de pics est probablement liée à la couche diffuse autour des nuages. Cette couche adoucit les variations du champ et de la concentration et élimine ainsi la source de l'instabilité due à l'énergie négative de surface. Au contraire, la disparition de la couche diffuse à  $v_0 \geq 4 \cdot 10^{-4}$  m/s conduit à une interface nette entre les nuages et le milieu environnant. Une énergie non-nulle est associée à cette interface et cette dernière est sujette aux instabilités. La disparition de la couche diffuse vient probablement des forces hydrodynamiques qui « pressent » les petits nanoclusters contre la phase dense (« liquide ») du nuage ou les emportent avec l'écoulement en aval de la microsphère.

Nous avons également suivi le comportement de la surface du nuage sur une courte échelle de temps. Une vidéo correspondant à l'image de la Figure 24i a été enregistrée et analysée. On voit sur cette vidéo que le flux d'eau arrivant sur le nuage frontal fait bouger les pics le long de la surface du nuage frontal dans la direction de l'écoulement. La partie arrière du nuage arrière a une forme conique favorable à l'écoulement. Cette forme induit de faibles perturbations de l'écoulement de telle manière que les pics du nuage arrière semblent immobiles. Nous remarquons aussi une recirculation des agrégats de nanoclusters au

voisinage des points d'ancrage. Malheureusement la résolution optique du microscope optique ne nous permet pas de quantifier ces effets de manière certaine.

Un autre point révélé par les observations est l'apparition de régions blanches, claires, à côté du périmètre équatorial de la microsphère. Ces régions correspondent aux agrégats d'acide oléique non-adsorbé sur les nanoclusters. A cause de l'excès du surfactant rajouté pendant la synthèse du ferrofluide 2 [cf. Section II-1.2], l'acide oléique se trouve dans le surnageant de la suspension à une concentration supérieure à la concentration micellaire critique, ce qui induit une micellisation. Les micelles sont probablement agrégées. Ainsi, lors du captage, les nanoclusters sont expulsés de la région équatoriale des microparticules tandis que les agrégats d'acide oléique sont forcés à y aller pour respecter la conservation du volume. La quantité d'acide oléique déposée sur la microparticule décroît progressivement avec la vitesse [c.f. Figures 24c-i]. Ceci est dû à l'augmentation des forces hydrodynamiques qui deviennent dominantes devant l'attraction effective.

#### 2.3.1.4. Effet de la fraction volumique initiale

Ces expériences sont réalisées pour plusieurs concentrations en nanoclusters et pour un champ magnétique fixe  $H_0=12$  kA/m et une vitesse débitante constante et égale à  $v_0=4,05 \cdot 10^{-4}$  m/s. Ces deux paramètres correspondent au nombre de Mason à l'échelle des nanoclusters fixe et égal à  $Ma_n=0,07$ . La fraction volumique en nanoclusters varie dans la plage  $0,08 \leq \Phi_0 \leq 0,64\%$ . La Figure 25 montre les résultats de l'observation des nuages de nanoclusters en état stationnaire, atteint au bout de 2h. La première photographie sur la Figure 25a représente une microparticule de nickel dépourvue de nanoclusters en absence de champ magnétique et en absence d'écoulement. Les photographies montrées sur la Figure 25 b-f montrent les nuages accrochés de part et d'autre de la microparticule pour différentes concentrations.

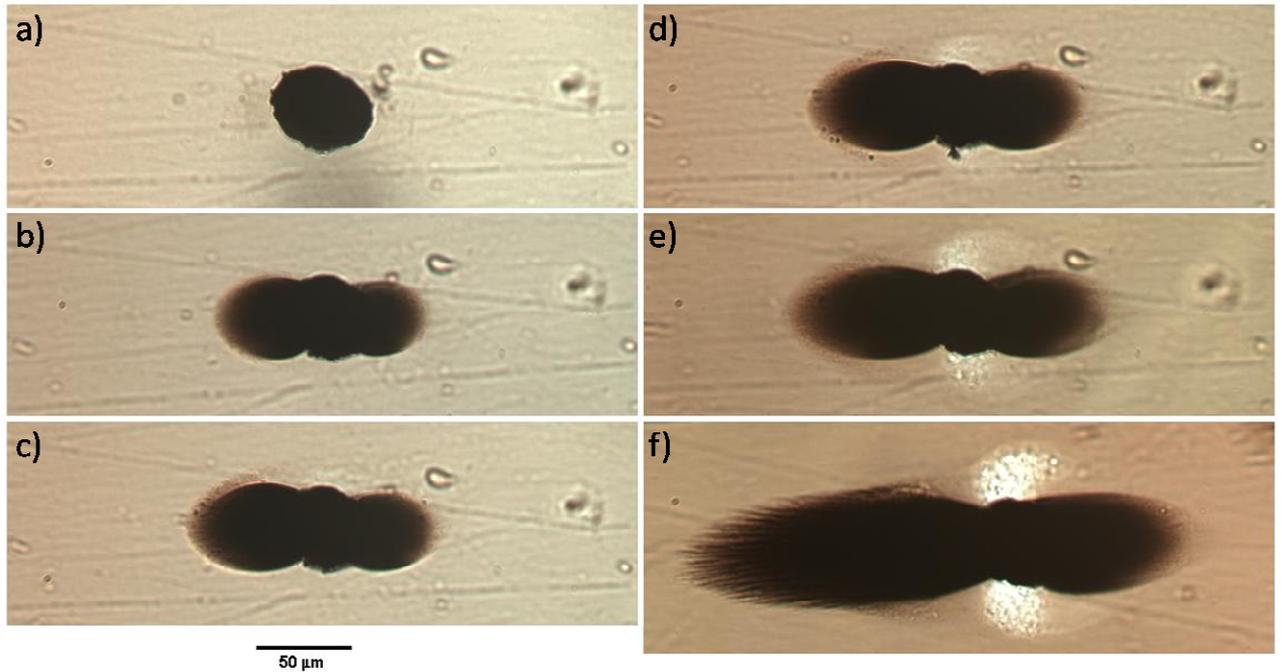


Figure 25 : Visualisation des nuages de nanoclusters autour d'une microparticule de nickel dans le champ magnétique longitudinal d'intensité  $H_0=12$  kA/m et sous écoulement à la vitesse débitante  $v_0=4,05 \cdot 10^{-4}$  m/s: a) microparticule de nickel isolée, b)-f) : nuage de nanoclusters soumis au champ magnétique et à l'écoulement se faisant de la gauche vers la droite. La concentration initiale  $\Phi_0$  de nanoclusters varie : b)  $\Phi_0=0,08\%$ , c)  $\Phi_0=0,16\%$ , d)  $\Phi_0=0,32\%$ , e)  $\Phi_0=0,48\%$  et f)  $\Phi_0=0,64\%$ .

Nous traçons sur la Figure 26 la dépendance expérimentale de la longueur  $L$  du nuage (normalisée par le rayon de la microsphère, cf. Figure 21) en fonction de la concentration. La longueur des nuages a été estimée par traitement des images de la Figure 25 avec le logiciel ImageJ.

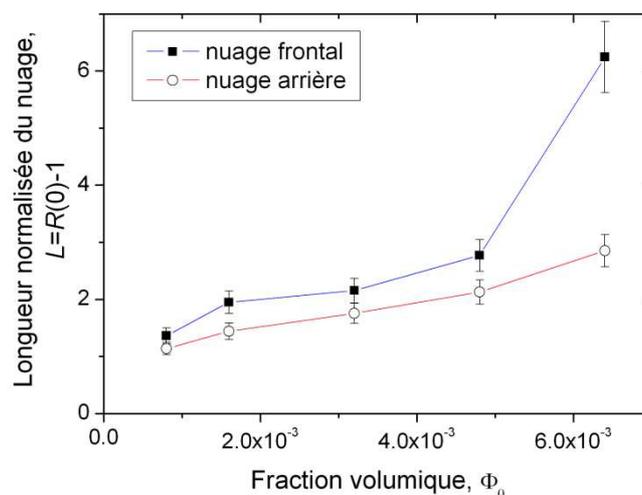


Figure 26 : Dépendance expérimentale de la longueur des nuages frontal et arrière en fonction de la concentration initiale de nanoclusters. La concentration sur l'axe des abscisses est sans dimension (non pas en pourcents) Le champ magnétique est longitudinal,  $H_0=12$  kA/m ; la vitesse débitante est  $v_0=4,05 \cdot 10^{-4}$  m/s.

Nous constatons que la longueur des deux nuages augmente progressivement avec la concentration des nanoclusters. Le nuage frontal subit le flux des particules arrivant et est donc toujours supérieur au nuage arrière. A faible concentrations,  $\Phi_0=0,08\%$  et  $0,16\%$  nous n'observons pas de séparation de phase au sein de la suspension. Les agrégats ne se forment pas ou, du moins, sont de taille inférieure à la limite de résolution du microscope optique. Ce sont donc des nanoclusters isolés qui arrivent sur le nuage, ce qui peut expliquer sa faible taille. Les nuages à  $\Phi_0=0,08\%$  et  $0,16\%$  ont une forme arrondie [Figure 25a], celle-ci est proche de celle observée dans les expériences en absence d'écoulement dans le cas où la suspension ne se séparait pas en phases (voir par exemple Figure 15).

A partir de la concentration  $\Phi_0=0,32\%$ , la suspension se sépare en phase, en accord avec le diagramme de phase théorique  $\alpha-\Phi$  présenté sur la Figure 2. Des agrégats allongés de nanoclusters apparaissent et sont bien visibles au microscope. Le taux de croissance de ces agrégats est régi par la cinétique d'agrégation assez compliquée. Les agrégats grossissent au cours du temps à cause des interactions magnétiques et des collisions entre les agrégats sous l'effet du cisaillement dans la cellule d'écoulement. Le taux de croissance et donc la taille moyenne des agrégats à un temps donné augmentent avec la concentration initiale de nanoclusters. La force d'attraction entre les agrégats et la microparticule augmente considérablement avec la taille des agrégats. Comme nous le verrons dans le Chapitre IV, la section efficace de capture augmente avec la taille des agrégats, étant proportionnel à  $r_n^{1,6}$ . Ainsi, avec l'augmentation de la concentration initiale  $\Phi_0$ , la taille des agrégats augmente et ils ont plus de chance d'être captés par la microparticule. Ceci pourrait expliquer la dépendance croissante de la taille du nuage frontal en fonction de la concentration. Le nuage arrière, quant à lui, peut aussi capter des agrégats relativement gros, comme nous le montrerons dans le Chapitre IV par l'analyse des trajectoires [cf. Figure IV-6]. Cependant, la plupart des agrégats devrait être capté par le nuage frontal faisant face à l'écoulement. Ceci pourrait expliquer la taille plus importante du nuage frontal comparé à celle du nuage arrière.

### **2.3.2. Champ transversal**

Dans cette partie nous présentons les résultats obtenus pour l'écoulement de la suspension se faisant perpendiculairement à la direction du champ magnétique.

Comme dans le cas d'un champ longitudinal, on applique d'abord le champ magnétique et puis, au bout de 10 min, l'écoulement. On suit au cours du temps le comportement des nuages formés de part et d'autre de la microsphère. De manière générale, au début de

l'écoulement, la taille des nuages diminue. Si la vitesse de la suspension est suffisamment importante, le nuage disparaît totalement. Par contre au cours du temps, il se reconstruit de nouveau. Nous nous intéressons à la forme finale des nuages en état stationnaire au bout d'environ 2h.

### 2.3.2.1. Effet de la vitesse

Les expériences sont réalisées avec un champ magnétique  $H_0=12$  kA/m, une concentration en nanoclusters  $\Phi_0=0,64\%$  (identique au cas du champ longitudinal) et pour des vitesses allant de  $v_0=2,38\cdot 10^{-4}$  m/s à  $3,33\cdot 10^{-3}$  m/s. La Figure 27 présente le résultat de cette observation.

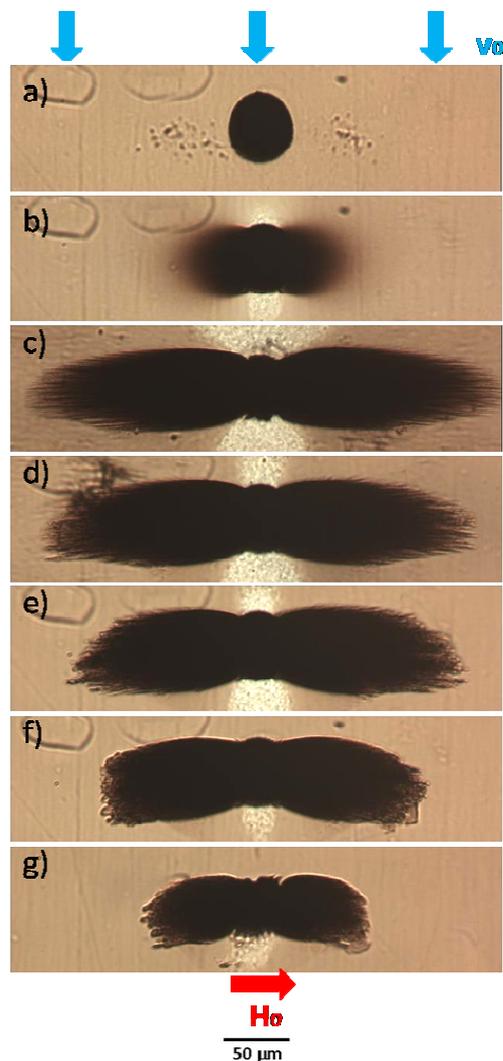


Figure 27 : Visualisation des nuages de nanoclusters autour d'une microparticule de nickel dans le champ magnétique transversal d'intensité  $H_0=12$  kA/m: a) microparticule de nickel isolée, b) nuage de nanoclusters en présence du champ et en absence d'écoulement au bout de 10 min , c)-i) état stationnaire (au bout de 2h) des nuages de nanoclusters soumis au champ magnétique et à l'écoulement se faisant du haut vers le bas à des vitesses différentes : c)  $v_0=2,38\cdot 10^{-4}$  m/s, d)  $v_0=5,95\cdot 10^{-4}$  m/s, e)  $v_0=1,19\cdot 10^{-3}$  m/s, f)  $v_0=2,83\cdot 10^{-3}$  m/s et g)  $v_0=3,33\cdot 10^{-3}$  m/s.

La forme des nuages est semblable à celle observée en champ longitudinal. Les nuages sont allongés dans la direction du champ magnétique et des pics sont présents à leur extrémité du à l'instabilité de surface discutée en détail dans les sous-sections 1.3.2.3 et 2.3.1.3. Les nuages de part et d'autre de la microparticule ont la même forme et taille parce que l'écoulement agit de façon similaire sur les deux nuages pour des raisons de symétrie. Cependant les nuages semblent légèrement non-axisymétriques par rapport à l'axe du champ magnétique. Une telle asymétrie est probablement due à la force hydrodynamique qui pousse les nuages dans la direction de l'écoulement. Lorsque la vitesse d'écoulement augmente, la longueur des nuages diminue car les forces hydrodynamiques emportent les nanoclusters loin des nuages, cet effet est en accord qualitatif avec notre modèle théorique

Nous quantifierons l'effet de la vitesse sur la taille des nuages dans la Section 2.3.3.

#### 2.3.2.2. Effet de la fraction volumique initiale

Pour cette expérience, la vitesse de la suspension de nanoclusters est égale à  $v_0=1,19 \cdot 10^3$  m/s. Le champ magnétique appliqué est de  $H_0=12$  kA/m. Ces deux paramètres correspondent au nombre de Mason égal à  $Ma_n=0,22$ . La concentration volumique initiale en nanoclusters varie dans la plage  $0,08\% \leq \Phi_0 \leq 0,64\%$ . La Figure 28 représente le résultat de cette observation.

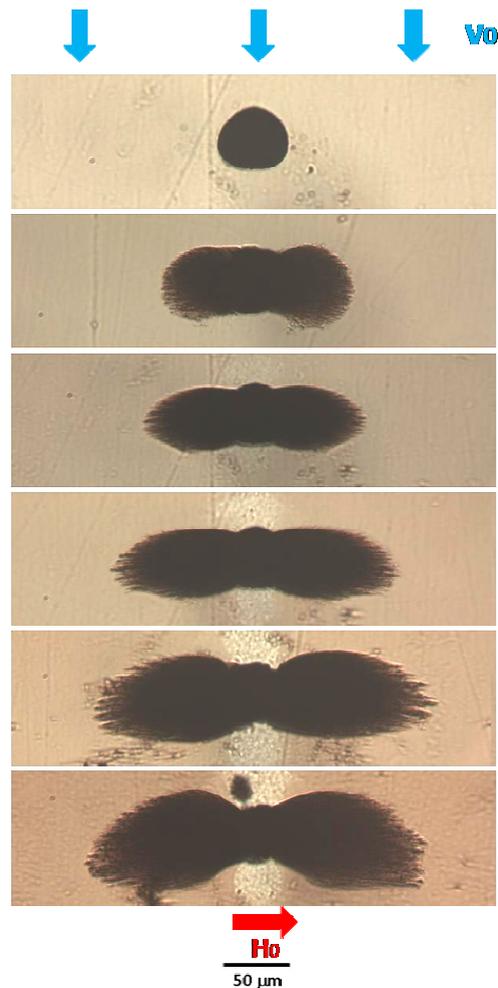


Figure 28 : Visualisation des nuages de nanoclusters autour d'une microparticule de nickel dans le champ magnétique transversal d'intensité  $H_0=12$  kA/m et soumise à un écoulement de vitesse  $v_0=1,19 \cdot 10^{-3}$  m/s: a) microparticule de nickel isolée, b)-f) nuages de nanoclusters soumis au champ magnétique et à l'écoulement se faisant du haut vers le bas. La concentration initiale de la suspension varie : b)  $\Phi_0=0,08\%$ , c)  $\Phi_0=0,16\%$ , d)  $\Phi_0=0,32\%$ , e)  $\Phi_0=0,48\%$  et f)  $\Phi_0=0,64\%$

On constate que les nuages ont une forme similaire à celle observée dans les expériences avec la vitesse variable [cf. Figure 27]. A partir du traitement des images de cette figure, nous avons tracé la dépendance expérimentale de la longueur du nuage,  $L=R(0)-1$ , normalisée par le rayon de la microsphère, en fonction de la concentration de la suspension. Nous constatons encore que la taille des nuages augmente avec la concentration initiale des nanoclusters lorsque la vitesse et le champ sont fixés (nombre de Mason constant).

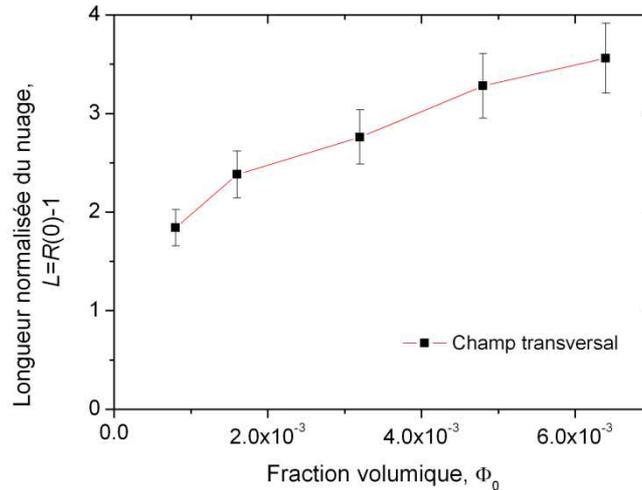


Figure 29 : Dépendance expérimentale de la taille des nuages en fonction de la fraction volumique de la suspension dans le champ magnétique transversal d'intensité  $H_0=12$  kA/m et à la vitesse  $v_0=1,19 \cdot 10^{-3}$  m/s.

Nous donnons la même interprétation sur l'effet de la concentration sur la taille des nuages que dans le cas du champ longitudinal. Avec l'augmentation de la concentration, les agrégats de nanoclusters au sein de la suspension deviennent plus gros. La section efficace de leur captage augmente et la taille des nuages devrait aussi augmenter.

### 2.3.3. Comparaison « expériences-théorie » : le rôle du nombre de Mason

Pour analyser l'effet de l'écoulement et pouvoir comparer les résultats expérimentaux avec les résultats obtenus théoriquement on calcule la longueur du nuage. Elle est définie comme le segment allant de la surface de la microparticule jusqu'à l'extrémité du nuage dans la direction du champ magnétique. Cette longueur est normalisée par le rayon d'une microparticule  $r_m$  :  $L=R(0)-1$ . Nous traçons les dépendances théoriques et expérimentales de la longueur du nuage en fonction du nombre de Mason  $Ma_n$  sur la Figure 30. Les points expérimentaux ont été déterminés par le traitement des images de la Figure 24 pour le champ longitudinal et de la Figure 27 pour le champ transversal. Nous avons exclu de ce graphe les points expérimentaux obtenus à faibles vitesses d'écoulement (correspondant aux images de la Figure 24c-e) lorsque les agrégats sédimentaient et n'arrivaient pas jusqu'à la microparticule.

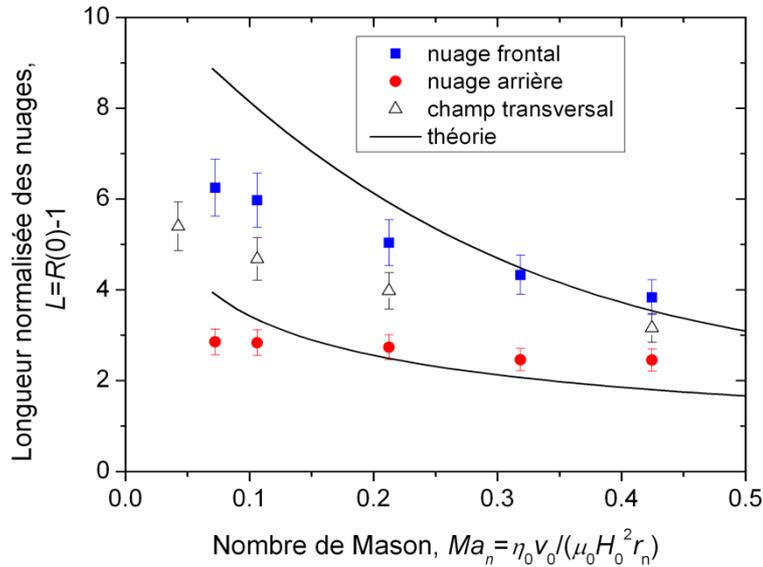


Figure 30 : Dépendance théorique et expérimentale de la longueur normalisée des nuages en fonction du nombre de Mason à l'échelle du nanoclusters. La courbe supérieure montre les résultats théoriques (sans paramètre ajustable) de la longueur du nuage frontal dans le champ longitudinal. La courbe du bas correspond à la prédiction du nuage arrière dans le champ longitudinal (avec un paramètre ajustable  $c=1,6$ ). Les points correspondent aux résultats expérimentaux.

Dans la plage considérée du nombre de Mason ( $0,05 < Ma_n < 0,5$ ), la longueur du nuage décroît car les forces hydrodynamiques augmentent et entraînent les nanoclusters loin de la surface des nuages. Le modèle théorique donne une correspondance quantitative avec les expériences dans le champ longitudinal avec un écart d'environ 35%. Pour le nuage frontal le modèle théorique n'a pas de paramètre ajustable tandis que pour le nuage arrière il y en a un. Ce paramètre, présent dans l'équation (51) est égal à  $c=1,6$  pour être au plus proche des résultats expérimentaux pour le nuage arrière. La théorie et les expériences prédisent la taille du nuage frontal supérieure à la taille du nuage arrière. Nous avons déjà interprété cet effet par le flux plus important des nanoclusters arrivant sur le nuage frontal [c.f. sous-section 2.3.1.1]. De plus, une forme aigüe du nuage arrière [cf. par exemple Figure. 24h-i] peut provoquer une singularité de l'écoulement au voisinage de ce point. Ceci créerait de forts taux de cisaillement. On s'attend donc à des forces hydrodynamiques relativement importantes « arrachant » les particules de la pointe du nuage. Ces forces pourraient être plus importantes que les forces hydrodynamiques agissant sur le nuage frontal. Ceci peut être un mécanisme supplémentaire expliquant la différence de taille entre le nuage frontal et arrière. C'est d'ailleurs ce mécanisme qui est inclus dans notre modèle.

La longueur des nuages dans le champ transversal diminue aussi avec le nombre de Mason. La taille des nuages dans le champ transversal se trouve être entre la taille du nuage

frontal et la taille du nuage arrière dans le champ longitudinal mais se rapproche plus du nuage frontal. Une différence relativement faible entre les nuages dans le champ transversal et les nuages frontaux dans le champ longitudinal peut s'expliquer par les valeurs relativement proches des forces hydrodynamiques exercées sur les nanoclusters sur la surface des deux types de nuages.

Notre modèle théorique est très approximatif dans la mesure où il néglige la répartition du flux des particules arrivant sur les nuages en considérant que le bilan des forces sur les nanoclusters dans les zones de surfaces où le flux particulaire est nul. Cette approche permet de décrire correctement l'effet de l'écoulement sur la taille des nuages. Cependant elle ne permet pas, à l'heure actuelle, de décrire l'effet de la concentration des nanoclusters sur la forme et la taille des nuages car les flux de particules arrivant ont été ignorés. Nous comptons améliorer ce modèle dans le futur par la résolution numérique de l'équation de diffusion-convection permettant de tenir compte de manière naturelle de tous les flux particuliers.

### 3. CONCLUSIONS

Nous avons étudié l'accumulation de nanoclusters autour d'une microsphère magnétique isolée en présence d'un champ magnétique appliqué, puis en présence de l'écoulement de la suspension de nanoclusters autour de la microsphère. Cette étude a pour but de comprendre le rôle de la séparation de phase sur l'efficacité de captage des nanoclusters par des collecteurs aimantés.

A l'issue de cette étude nous arrivons aux conclusions suivantes :

1. Si les interactions magnétiques entre les nanoclusters sont relativement fortes, elles peuvent induire une transition de phase du type "liquide/gaz" dans l'ensemble de nanoclusters en présence d'un champ magnétique externe. Cette transition de phase est entièrement régie par deux paramètres sans dimension : le paramètre d'interaction dipolaire  $\alpha$  (rapport de l'énergie magnétique sur l'énergie thermique) et la fraction volumique des nanoclusters  $\Phi_0$ .

2. Nous avons mis en évidence expérimentalement et théoriquement trois régimes de captage magnétique autour de la microsphère régis par les deux paramètres sans dimension ( $\alpha$  et  $\Phi_0$ ). Ces trois régimes de captage sont représentés sur le diagramme de phase  $\alpha_0$ - $\Phi_0$  montré sur la Figure 31 :

- le premier régime a lieu pour des paramètres d'interaction faibles. Dans ce régime les interactions entre les nanoclusters sont trop faibles pour induire une transition de phase au voisinage de la microparticule. Ceci résulte en un faible captage des nanoclusters.

- le second régime est caractérisé par des valeurs de paramètre d'interaction intermédiaires. Les interactions magnétiques entre les nanoclusters sont suffisamment importantes pour induire une transition de phase proche de la microsphère. Les nanoclusters se condensent sur les pôles magnétiques de la microsphère et forment des nuages denses allongés dans la direction du champ appliqué. La taille des nuages augmente avec la fraction volumique de la suspension et avec le paramètre  $\alpha$ .

- le troisième régime a lieu pour des paramètres d'interaction élevés. Les interactions magnétiques sont fortes et induisent une séparation de phase, non seulement au voisinage de la microparticule mais également dans tout le volume de la suspension. La suspension se sépare en phase et des agrégats allongés de nanoclusters de taille micrométrique apparaissent. Ces agrégats interagissent avec la microparticule plus fortement que les nanoclusters isolés. Ainsi, la séparation de phase permet d'augmenter considérablement l'efficacité de captage.

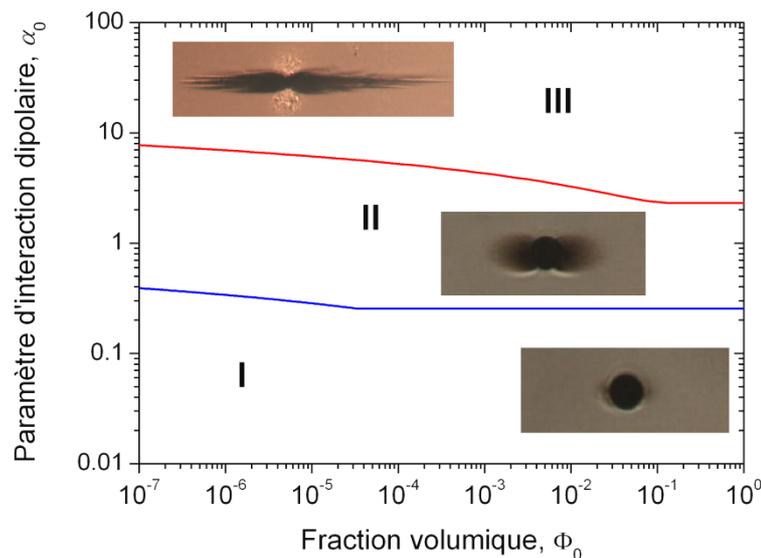


Figure 31 : Diagramme de phase  $\alpha_0$ - $\Phi_0$  montrant les trois régimes d'accumulation des nanoclusters autour d'un collecteur magnétique sphérique.

3. Nous avons montré qu'en présence d'un écoulement autour de la microsphère le captage des nanoclusters est entièrement régi par deux paramètres sans dimension : le nombre de Mason  $Ma_n$  (rapport des forces hydrodynamiques sur les forces magnétiques) et la concentration en nanoclusters  $\Phi_0$ , dans la plage des paramètres  $Ma_n < 0,5$  ;  $0,08\% < \Phi_0 < 0,64\%$  et  $\alpha > 3$ . Pour  $\alpha > 3$ , les interactions magnétiques entre les nanoclusters de forte susceptibilité

magnétique ( $\chi_n \sim 10$ ) sont dominantes par rapport au mouvement brownien. Pour  $\Phi_0 \geq 0,16\%$  on observe la séparation de phase dans tout le volume de la suspension, ce qui facilite le captage des nanoclusters sous écoulement.

4. Les nanoclusters se condensent ainsi autour de la microsphère sous forme de nuages allongés dans la direction du champ appliqué. La taille de ces nuages diminue avec le nombre de Mason à cause de l'augmentation des forces hydrodynamiques. Elle augmente avec la concentration des nanoclusters grâce à l'augmentation du flux particulaire.

5. Nous avons développé plusieurs modèles théoriques permettant de prédire le profil de concentration, la taille et la forme des nuages en présence d'un champ magnétique et d'un écoulement. En absence d'écoulement, la théorie est basée sur l'approche de l'équilibre thermodynamique local en imposant l'homogénéité du potentiel chimique des nanoclusters. En présence de l'écoulement, le modèle est basé sur le bilan des contraintes et du flux particulaire à l'interface des nuages. Les modèles prédisent correctement le comportement des nuages en fonction du paramètre d'interaction dipolaire  $\alpha$  et de la concentration  $\Phi_0$  en absence d'écoulement ainsi que la diminution de la taille des nuages avec le nombre de Mason  $Ma_n$  sous l'effet de l'écoulement. A l'heure actuelle, les modèles ne donnent pas de solution pour des nuages de taille importantes ( $V_{nuage} > 5,6V_m$ ) et ne décrivent pas l'influence de la concentration sur le comportement des nuages en présence d'écoulement.

## REFERENCES

- Banhegyi, G.** Comparison of electrical mixture rules for composites. *Colloid and Polymer Science*, **264** (2), 1030-1050 (1986)
- Bashtovoi, V. , Berkovsky, B. M. et Vislovich, A. N.** Introduction to Thermomechanics of Magnetic Fluids. Hemisphere, New York (1988)
- Berthier, S. and Guyon, E.** *Optique des milieux composites*. Polytechnica, Paris (1993)
- Blums, E., Cebers, A. et Mayorov, M.M.** *Magnetic Fluids*. Walter de Gruyters, Berlin (1997)
- Buyevich, Y.A. and Ivanov, A.O.** Equilibrium properties of ferrocolloids. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **190** (3-4), 276-294 (1992)
- Carnahan, N. F. and Starling, K. E.** Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres. *Journal of chemical physics*, **51**, 635 (1969)
- Iskakova, L. Yu., Romanchuk, A. P. et Zubarev, A.Y.** Phase and structural transformations in magnetorheological suspensions. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **366**, 18-30 (2006)
- Landau, L.D. and Lifshitz, E.M.** *Statistical Physics*. Pergamon Press. New York (1980)
- Landau, L.D. and Lifshitz, E.M.** *Electrodynamics of Continuous Media*. Pergamon Press. New York (1984)
- Landau, L.D. and Lifshitz, E.M.** *Fluid Mechanics. Course of Theoretical Physics*. Pergamon Press. New York (1987)
- Lobkovsky, A. E. and Halsey, T.C.** Surface energy anisotropy for dipolar lattices. *Journal of Chemical Physics*, **103**, 3737 (1995)
- Looyenga, H.** Dielectric constants of heterogeneous mixtures. *Physica*, **31** (3), 401-406 (1965)
- Promislow, J.H.E and Gast, A.P.** Magnetorheological Fluid Structure in a Pulsed Magnetic Field. *Langmuir*, **12** (17), 4095-4102 (1996)
- Promislow, J.H.E and Gast, A.P.** Low-energy suspension structure of a magnetorheological fluid. *Physical Review E*, **56**, 642-651 (1997)
- Vainshtein, P., Shapiro, M. et Gutfinger, C.** Creeping flow past and within a permeable spheroid, *International Journal of Multiphase Flow*, **28** (12), 1945–1963 (2002)
- Happel, J. and H. Brenner, H.** *Low Reynolds number hydrodynamics*, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague (1983)
- Rosensweig, R.E.** *Ferrohydrodynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, New York (1985)
- Russell, W. B., Saville, D. A. et Schowalter, W. R.** *Colloidal dispersions*. Cambridge University Press, Cambridge (1989)

**Yang, R.B., Hsu, S. D. et Lin, C. K.** Frequency-dependent complex permittivity and permeability of iron-based powders in 2–18 GHz. *Journal of Applied Physics*, 105 (7), 07A527 (2009)

**Zubarev, A.Y. and Iskakova, L.Y.** Theory of structural transformations in ferrofluids: Chains and “gas-liquid” phase transitions. *Physical Review E*, **65** (6), 061406 (2002)

**Zubarev, A.Y. and Iskakova, L.Y.** Structural transformations in ferrofluids, *Physical Review E*, **68** (6), 061203 (2003)

**Zubarev, A.Y. and Iskakova, L.Y.** Rheological properties of ferrofluids with drop-like aggregates. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **376**, 38-50 (2007)



# CHAPITRE IV

## FILTRATION DES NANOCCLUSERS A TRAVERS UN MILIEU POREUX MAGNETIQUE

Liste des symboles .....	154
1. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX .....	157
1.1. Filtration dans un circuit ouvert (sans recirculation).....	157
1.2. Filtration dans un circuit fermé (avec recirculation) .....	159
2. ANALYSE THEORIQUE .....	160
2.1. Echelle macroscopique : evolution temporelle de la concentration .....	161
2.1.1. Circuit ouvert, sans recirculation, .....	163
2.1.2. Circuit fermé, avec recirculation .....	164
2.2. Echelle microscopique : détermination de l'efficacité $\Lambda$ du filtre.....	168
3. RESULTATS ET DISCUSSION .....	174
3.1. Filtration dans un circuit ouvert (sans recirculation).....	174
3.2. Filtration dans un circuit fermé (avec recirculation) .....	178
4. CONCLUSIONS.....	183
REFERENCES.....	185

## Liste des symboles

$D_a$	coefficient de diffusion des agrégats des nanoclusters
$d_a$	diamètre des agrégats
$d_m$	diamètre moyen des microparticules
$D_{\text{filtre}}$	diamètre du filtre
$D_{\text{tube}}$	diamètre du tube
$F(\sigma)$	facteur correctif
$H_0$	champ magnétique externe
$H$	valeur absolue du champ magnétique
$j$	densité de flux
$J_{\text{capt}}$	flux de particules captées par le collecteur
$J_{\text{proj}}$	flux de particules arrivant sur le collecteur
$L_{\text{filtre}}$	longueur du filtre
$L_{\text{tube}}$	longueur du tube
$Ma_f$	nombre de Mason à l'intérieur du filtre
$Ma_m$	nombre de Mason à l'échelle d'une microparticule
$Ma_n$	nombre de Mason à l'échelle d'un nanocluster
$N_{\text{pores}}$	nombre de pores
$Pe$	nombre de Peclet
$q$	taux de dépôt
$Q$	débit volumique
$r_a$	rayon des agrégats de microparticule
$Re_m$	nombre de Reynolds à l'échelle d'une microparticule
$r_m$	rayon d'une microparticule
$t$	temps
$T$	temps adimensionné
$u$	vitesse débitante
$u_{\text{tube}}$	vitesse dans le tube
$v$	vitesse du fluide suspendant
$v_n$	vitesse du nanocluster
$V_{\text{filtre}}$	volume du filtre
$V_n$	volume du nanocluster
$V_{\text{tube}}$	volume du tube
$\alpha$	paramètre d'interaction magnétique
$\beta$	facteur de contraste magnétique
$\gamma$	capacité de rétention
$\delta$	temps de parcours entre la sortie et l'entrée du filtre
$\delta_{\text{in}}$	temps de parcours entre le turbidimètre et l'entrée du filtre
$\delta_{\text{out}}$	temps de parcours entre la sortie du filtre et le turbidimètre
$\varepsilon$	porosité
$\eta$	viscosité du fluide suspendant

$\kappa$	paramètre géométrique
$\lambda$	coefficient du filtre
$\mu_c$	perméabilité magnétique du nanocluster
$\rho$	distante
$\rho_c$	rayon de capture
$\sigma$	concentration de particules déposées
$\sigma_{in}$	concentration des particules déposées en entrée du filtre
$\sigma_m$	capacité maximale de rétention
$\sigma_{out}$	concentration des particules déposées en sortie du filtre
$\tau$	temps corrigé
$\phi(t, z)$	fraction volumique des particules dans le filtre
$\phi(t)$	fraction volumique des particules au point $z_m$
$\phi_0$	fraction volumique initiale en nanoparticules
$\phi_{in}$	fraction volumique des nanoparticules en entrée du filtre
$\phi_{lim}$	fraction volumique de détection
$\phi_{out}$	fraction volumique des nanoparticules en sortie du filtre
$\phi_{sat}$	fraction volumique de saturation
$\Lambda$	efficacité de captage du filtre propre
$\Delta$	temps nécessaire pour un cycle complet
$\Phi_n$	fraction interne du nanocluster
$\Phi_0$	fraction volumique des nanoclusters



Ce chapitre présente une étude sur l'accumulation de nanoclusters, non plus, autour d'une seule microparticule mais en présence de plusieurs. Une suspension de nanoclusters s'écoule à travers un milieu poreux composé de microparticules de nickel soumis à un champ magnétique externe. Deux expériences sont envisagées. Dans la première, en circuit ouvert, on caractérise la diminution de la concentration en nanoclusters sur des temps relativement courts. Avec la seconde expérience, en circuit fermé, et pour des temps longs afin de simuler un cycle de purification, on mesure le temps nécessaire pour obtenir l'accumulation totale des nanoclusters autour des microparticules.

Dans la première partie (Section 1) les dispositifs expérimentaux pour faire circuler la suspension de nanoclusters au sein du milieu poreux seront présentés. La technique de mesure de concentration sera également détaillée.

Dans la seconde partie (Section 2), on développera un modèle de filtration à deux échelles, permettant la prédiction des caractéristiques microscopiques (efficacité de capture dans le poreux) et macroscopiques (évolution temporelle de la concentration, temps de filtration) de la filtration des nanoclusters magnétiques.

Dans la troisième partie (Section 3), on comparera la théorie avec les expériences et on discutera des phénomènes responsables de l'écart entre l'efficacité théorique et réelle du filtre poreux. On généralisera ces résultats en les présentant sous forme de dépendances adimensionnées et on analysera le rôle des nombres sans dimension sur l'efficacité et le taux de capture des particules magnétiques. Les conclusions seront présentées dans la Section 4.

## **1. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX**

### **1.1. Filtration dans un circuit ouvert (sans recirculation)**

Lors de cette expérience la suspension de nanoclusters passe de manière unique à travers le milieu poreux [cf. schéma sur la Figure 1]. La suspension utilisée est un ferrofluide dilué dont les nanoparticules sont recouvertes d'une double couche de surfactant (ferrofluide à stabilisation stérique) et forment des nanoclusters de diamètre  $d_n \approx 60nm$  [cf. Chapitre 2]. La concentration volumique en nanoparticules est de  $\phi_0=0,32\%$ , ce qui correspond à une concentration en nanoclusters de  $\Phi_0=\phi_0/\Phi_n \approx 0,64\%$  ; celle-ci est trouvée indirectement à partir de  $\phi_0$  et de la fraction interne des nanoclusters,  $\Phi_n \approx 0,5$ . Comme la valeur de  $\Phi_c$ , a été

déterminée de manière approximative (à partir de l'analyse des images MET des nanoclusters, [c.f. Section II-3.2.2], on préfère par la suite employer la concentration en nanoparticules  $\phi_0$ , qui est directement imposée par la masse et la densité volumique des particules. Afin d'éviter toute ambiguïté, on ne fera plus de distinction entre les concentrations  $\phi_0$  et  $\Phi_0$  sachant que les deux sont reliées par un facteur numérique.

Le milieu poreux est constitué de microparticules de nickel de diamètre  $d_m=45\pm 5 \mu\text{m}$  (Alfa Aesar), tamisées au préalable pour avoir une distribution de taille étroite. Les microparticules sont maintenues par deux grilles en acier inoxydable amagnétique (Inox 316L) et sont empilées de façon non-compacte à une fraction volumique d'environ 30%. Le filtre représente ainsi une colonne cylindrique de porosité  $\varepsilon \approx 0,7$ , de longueur  $L_{\text{filtre}}=31,5 \text{ mm}$  et de diamètre  $D_{\text{filtre}}=7,75 \text{ mm}$  confinée dans une filière en aluminium. Le champ magnétique d'intensité allant jusqu'à  $32 \text{ kA/m}$  est généré par un solénoïde placé autour du filtre. Le solénoïde est coaxial avec le filtre et engendre un champ magnétique parallèle à l'axe de symétrie du filtre. L'écoulement de la suspension se fait grâce à un rhéomètre capillaire (Malvern Instruments Rosand RH7). Cet appareil est usuellement utilisé pour mesurer les propriétés rhéologiques des polymères fondus mais dans le cadre de notre étude nous l'utiliserons simplement pour pousser la suspension à travers le filtre en présence d'un champ magnétique longitudinal. La filière cylindrique confinant le filtre est vissée en aval du canal d'écoulement du rhéomètre. La suspension est introduite dans ce canal et le mouvement d'un piston couissant le long du canal force la suspension à s'écouler à travers le filtre poreux avec un débit volumique  $Q$  constant correspondant à une vitesse débitante dans le filtre,  $u = 4Q/(\pi D_{\text{filtre}}^2)$ , comprise dans la plage :  $1,97.10^{-4} \leq u \leq 5,9.10^{-4} \text{ m/s}$ .

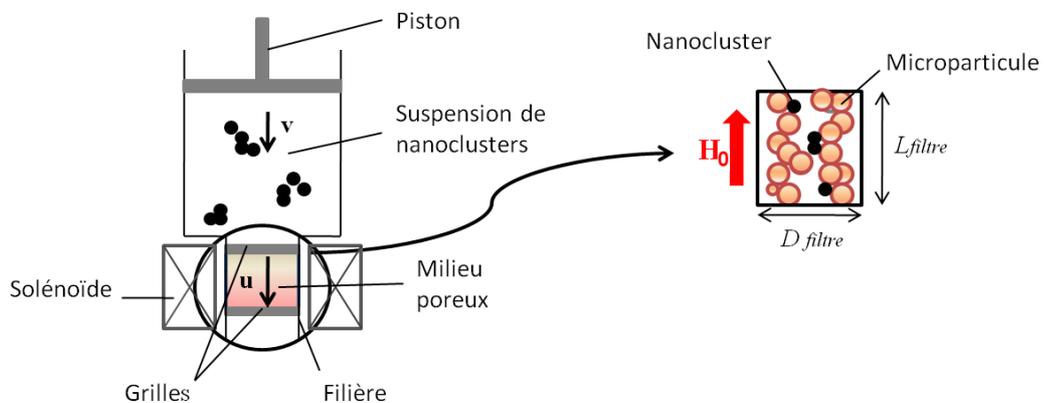


Figure 1: Schéma du circuit ouvert

En présence d'un champ magnétique externe, grâce aux interactions magnétiques avec les microparticules du filtre, les nanoclusters se retrouvent piégés à l'intérieur du filtre poreux. Ainsi, en sortie du filtre, la concentration diminue jusqu'à une certaine valeur  $\phi_{out} < \phi_0$ . Pour mesurer cette concentration, on collecte des échantillons d'environ 1 mL de suspension en sortie du filtre dans un intervalle de temps allant de 1 à 5 min, ces échantillons sont ensuite dilués avec de l'eau distillée jusqu'à obtenir un volume suffisant pour faire les mesures d'absorbance optique à l'aide d'un spectrophotomètre (The Bausch & Lomb Spectronic 20, longueur d'onde choisie est de 400 nm). On en déduit la concentration en sortie du filtre  $\phi_{out}$  de la suspension en utilisant la courbe d'étalonnage du spectrophotomètre et en tenant compte de la dilution des échantillons. On obtient ainsi l'évolution de la concentration en nanoclusters en sortie du filtre au cours du temps,  $\phi_{out}(t)$  pour différentes valeurs de champ magnétique appliqué  $H_0$ , et différentes vitesses débitantes  $u$ .

## 1.2. Filtration dans un circuit fermé (avec recirculation)

Cette expérience consiste à faire circuler la suspension de nanoclusters à travers un circuit fermé comportant le filtre magnétique (milieu poreux constitué par l'empilement de microparticules magnétisables). On suit ainsi l'évolution de la concentration de nanoclusters dans le circuit en fonction du temps pour des valeurs données du champ magnétique et de la vitesse de circulation. Pour cette expérience on utilise un ferrofluide très dilué dont la concentration en nanoparticules est de  $\phi_0 = 0,0016\%$ . Les microparticules utilisées sont les mêmes que précédemment (Section 1.1). Elles sont également maintenues par des grilles pour confiner l'empilement à l'intérieur d'un cylindre en aluminium. Ce filtre à la forme d'un cylindre de porosité  $\approx 0,7$ , de diamètre  $D_{filtre} = 6,91 \text{ mm}$  et de longueur  $L_{filtre} = 19,2 \text{ mm}$ . Un solénoïde pouvant générer un champ magnétique  $H_0$  allant jusqu'à 32 kA/m est placé autour du filtre, comme le montre le schéma sur la Figure 2. Le champ appliqué est ainsi longitudinal, c'est à dire parallèle à l'écoulement, comme dans le cas de l'expérience dans un circuit ouvert. Les deux extrémités du filtre sont reliées l'une avec l'autre par des tubes flexibles de diamètre  $D_{tube} = 6,35 \text{ mm}$ , et de longueur totale  $L_{tube} \approx 0,6 \text{ m}$ . Une pompe péristaltique (Masterflex 7520-47, COLE PARMER Instrument Company) est introduite dans le circuit et génère l'écoulement de la suspension à travers tout le circuit en imposant un débit volumique  $Q$ , invariable au cours du temps et correspondant à la vitesse débitante,  $u = 4Q / (\pi D_{filtre}^2)$  dans le filtre poreux comprise entre 0,03 et 0,12 m/s.

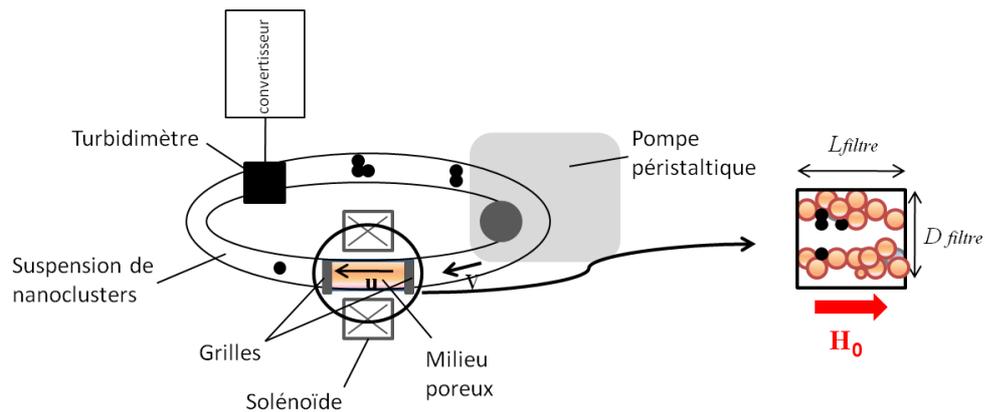


Figure 2 : Schéma du circuit fermé

Afin de mesurer l'évolution de la concentration de la suspension, un turbidimètre portatif (Mettler Toledo DP Phototrode) est introduit dans le circuit. Celui-ci émet un faisceau lumineux de longueur d'onde d'environ 520 nm qui traverse la suspension et est réfléchi par un miroir. La transmittance de l'échantillon est mesurée au cours du temps et son signal analogique est transmis à un ordinateur (à l'aide d'une carte d'acquisition National Instruments et du logiciel TestPoint) où il est enregistré. On en déduit la concentration  $\phi$  de la suspension par le biais d'une courbe d'étalonnage.

## 2. ANALYSE THEORIQUE

Le but de cette analyse est de prédire l'évolution temporelle de la concentration des nanoclusters en fonction de la vitesse de la suspension et du champ magnétique appliqué. Pour ce faire, il faudrait analyser le mouvement des nanoclusters à travers l'ensemble des pores du filtre. La simulation numérique d'un tel système est complexe et sort du cadre de notre étude. Une façon plus simple de décrire la physique de la filtration (généralement sans perte significative de précision) est de considérer deux échelles différentes :

(a) A l'échelle macroscopique, le filtre est considéré comme un milieu continu caractérisé par les paramètres phénoménologiques  $\lambda$  et  $\sigma_m$  caractérisant respectivement l'efficacité de captage et la capacité maximale de rétention. Le profil de concentration des particules au sein du filtre  $\phi(t, z)$  et l'évolution temporelle de la concentration des particules en sortie du filtre  $\phi_{out}(t)$  sont calculés à partir de l'équation de conservation de masse.

(b) A l'échelle microscopique, c'est à dire à l'échelle d'un pore, on étudie le mouvement des particules dans une cellule représentative élémentaire du filtre, on établit

l'influence des interactions « particules-filtre » sur le captage des particules et sur le comportement de dépôt des particules. Cela conduit à établir les relations entre les paramètres phénoménologiques  $\lambda$  et  $\sigma_m$  et les nombres sans dimension régissant le captage des particules. Dans notre cas ces nombres sont le nombre de Mason,  $Ma_n$  ou  $Ma_m$ , et éventuellement le paramètre d'interaction dipolaire  $\alpha$ . Dans les deux sous-sections suivantes on analyse la filtration à ces deux échelles.

## 2.1. Echelle macroscopique : evolution temporelle de la concentration

Considérons un filtre ayant la forme d'une colonne de section invariable,  $\pi D_{\text{filtre}}^2 / 4$  et de longueur  $L_{\text{filtre}}$ , comme le montre le schéma de la Figure 3. L'écoulement de la suspension se fait suivant l'axe Oz du filtre avec « O », l'origine choisie à l'entrée du filtre. La vitesse de filtration  $u$  est constante au cours du temps. On cherche à déterminer l'évolution temporelle de la concentration des nanoclusters en sortie du filtre  $\phi_{\text{out}}(t)$ , en utilisant les coefficients phénoménologiques,  $\lambda$  et  $\sigma_m$  qui seront déterminés dans la section suivante 2.2. La concentration de la suspension qui rentre dans le filtre est soit invariable au cours du temps,  $\phi_{\text{in}} = \text{const}$ , soit variable,  $\phi_{\text{in}} \neq \text{const}$ . Le premier cas modélise l'expérience de la filtration dans le circuit ouvert (Section 1.1) et le deuxième cas, la filtration dans le circuit fermé (Section 1.2).

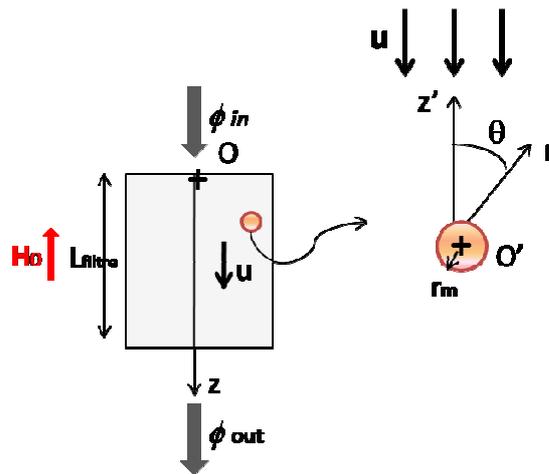


Figure 3 : Ecoulement à travers un filtre de collecteurs sphériques ; un zoom à l'échelle microscopique montre le captage de nanoclusters par un seul collecteur

Le point de départ des calculs est l'équation de conservation de masse qui, à l'échelle des pores (échelle microscopique) et pour des particules incompressibles, s'écrit sous la forme générale suivante :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \text{div } \mathbf{j} = 0 \quad (1)$$

où  $\mathbf{j}$  est la densité de flux de particules. En effectuant la moyenne de cette équation sur un volume élémentaire représentatif du poreux, on arrive à l'équation de conservation à l'échelle du filtre (échelle macroscopique), appelée « équation de filtration ». Dans les conditions où la taille des pores est bien inférieure à la taille du filtre et où la diffusion ainsi que la dispersion des particules (leur diffusion induite par les gradients de vitesse locaux) sont négligeables devant l'advection (leur transport avec le flux du fluide suspendant), l'équation de filtration admet la forme simplifiée suivante (Tien and Ramaro, 2007) :

$$u \frac{\partial \phi}{\partial z} + q = 0 \quad (2)$$

avec  $q = \partial \sigma / \partial \tau$  le taux de dépôt de particules où  $\sigma$  est la concentration des particules déposées c'est à dire le rapport du volume des particules déposées sur le volume total du filtre et  $\tau$  est le temps corrigé relié au temps actuel  $t$  par :

$$\tau(t, z) = t - \int_0^z \frac{\varepsilon}{u} dz \quad (3)$$

où  $\varepsilon$  est la porosité du filtre. L'intégrale représente le temps de parcours des particules entre l'entrée du filtre et la position axiale donnée  $z$ . Le taux de dépôt  $q$  dépend des interactions particule-filtre, du temps, de la vitesse et des concentrations  $\phi$  et  $\sigma$ . Il peut être donné par l'expression phénoménologique suivante, couvrant une large gamme de données expérimentales (Tien and Ramaro, 2007) :

$$q = \frac{\partial \sigma}{\partial \tau} = \lambda u \phi F(\sigma) \quad (4)$$

où  $\lambda$  [ $\text{m}^{-1}$ ] est défini comme le coefficient du filtre caractérisant l'efficacité de captage pour un filtre propre, c'est à dire tout au début de la filtration.  $F(\sigma)$  est un facteur correctif tenant compte de l'évolution de l'efficacité de captage avec un dépôt progressif de particules.

En spécifiant la fonction  $F(\sigma)$ , le système d'équations différentielles partielles (2), (4) peut être résolu numériquement pour  $\phi(\tau, z)$  et  $\sigma(\tau, z)$ . Herzig et al. (1970) ont montré que ce système se réduit à un système d'équations différentielles ordinaires :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial z} = -\lambda F(\sigma) \sigma \quad (5a)$$

$$\frac{\partial \sigma_{in}}{\partial \tau} = u \lambda F(\sigma_{in}) \phi_{in}(\tau) \quad (5b)$$

$$\frac{\phi(\tau, z)}{\phi_{in}(\tau)} = \frac{\sigma(\tau, z)}{\sigma_{in}(\tau)} \quad (5c)$$

où  $\sigma_{in}(\tau)$  est la concentration des particules déposées à l'entrée du filtre.

Le coefficient correctif  $F(\sigma)$  est une fonction empirique de  $\sigma$ . Dans le cas où le dépôt de particules sature le filtre, ce qui diminue progressivement l'efficacité de captage, cette fonction, d'après de nombreuses études revues par Tien et Ramaro (2007), prend la forme suivante :

$$F(\sigma) = 1 - \frac{\sigma}{\sigma_m} \quad (6)$$

avec  $\sigma_m$  la concentration maximale des particules déposées. Au-delà de la concentration  $\sigma_m$  les particules ne sont plus captées et le filtre est dit saturé. Trouvons maintenant les expressions  $\phi_{out}(\tau)$  pour les deux cas expérimentaux.

### 2.1.1. Circuit ouvert, sans recirculation, à $\phi_{in}(\tau) = const = \phi_{in}$

Les équations (5) et (6) admettent la solution analytique suivante pour la courbe de la concentration des nanoparticules en sortie du filtre au cours du temps (Ornatski et al., 1955) :

$$\frac{\phi_{out}}{\phi_{in}} = \frac{\exp(\Lambda T / \gamma_1)}{\exp(\Lambda) + \exp(\Lambda T / \gamma_1) - 1} \quad (7)$$

où  $T = u\tau / L_{filtre} \approx ut / L_{filtre} - \varepsilon$  est le temps adimensionné. Le paramètre sans dimension  $\Lambda = \lambda L_{filtre}$  traduit l'efficacité du filtre propre et le paramètre  $\gamma_1 = \sigma_m / \phi_{in}$  caractérise la quantité maximale de matière pouvant être retenue par le filtre et est appelée par la suite la capacité de rétention.

L'évolution temporelle de la concentration des nanoparticules est calculée à l'aide de l'équation (7) et est montrée sur la Figure 4 pour des paramètres  $\Lambda$  et  $\gamma_1$  différents. Lorsque la capacité de rétention  $\gamma_1$  est fixe et que l'efficacité de capture  $\Lambda$  augmente, la valeur de la concentration  $\phi_{out}$  au début de la filtration (à  $T=0$ ) diminue et devient très proche du zéro à  $\Lambda > 5$ . On voit également que la forme de la courbe évolue vers un palier pour lequel le rapport

de concentrations  $\phi_{out} / \phi_{in}$  subit un saut brutal de zéro à 1 pour le temps  $T=\gamma_1$ . Ce saut se décale vers des temps plus élevés lorsque la capacité de rétention est augmentée (comparaison de la courbe bleue avec la courbe verte). L'analyse de la Figure 4 montre que les grandes valeurs de l'efficacité  $\Lambda$  et de la capacité  $\gamma_1$  permettent d'assurer la rétention complète des particules pendant un temps assez long, ce qui est intéressant pour les applications. On verra que les courbes expérimentales [cf. Figure 10] se rapprochent plutôt de la courbe noire tracée sur la Figure 4 pour laquelle la rétention n'est pas complète dès le début de la filtration. Le fit des courbes expérimentales par l'équation (7) sera présenté dans la Section 3.1.

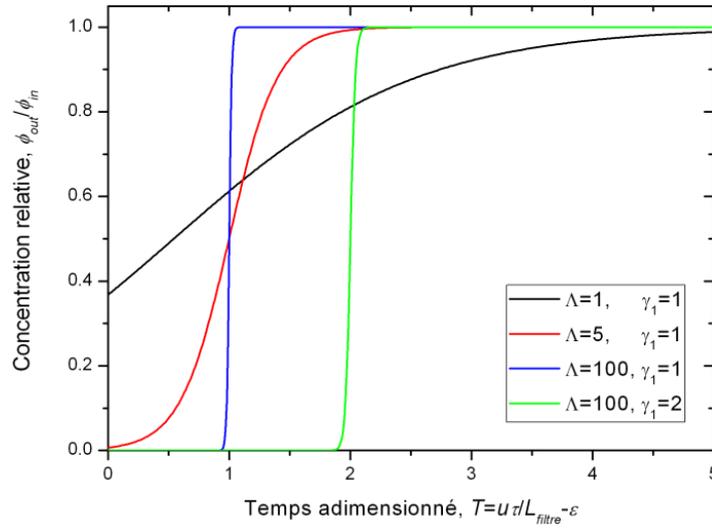


Figure 4 : Courbes théoriques de la concentration en fonction du temps construites pour le circuit ouvert pour différentes valeurs des paramètres phénoménologiques  $\Lambda$  et  $\gamma_1$ .

### 2.1.2. Circuit fermé, avec recirculation, à $\phi_{in}(\tau) \neq const$

La vitesse débitante  $u_{tube}$  de la suspension est constante le long des tubes reliant les deux extrémités du filtre. La conservation de masse des nanoclusters présents à l'extérieur du filtre ( $\partial\phi/\partial t + u_{tube}\partial\phi/\partial z = 0$ ) impose des relations simples entre les concentrations en entrée et en sortie du filtre :  $\phi_{out}(t) = \phi_{in}(t + \delta)$ , avec  $\delta = L_{tube} / u_{tube}$  étant le temps de parcours des particules entre la sortie et l'entrée du filtre avec une vitesse  $u_{tube}$  le long du tube de longueur  $L_{tube}$ . Les équations (5a)-(5c) doivent ainsi être résolues avec les conditions suivantes :

$$\sigma(\tau, z = 0) = \sigma_{in}(\tau) \quad (8a)$$

$$\sigma_{in}(\tau = 0) = 0 \quad (8b)$$

$$\phi_{out}(t) = \phi_{in}(t + \delta) \Rightarrow \phi_{out}(\tau) = \phi_{in}(\tau + \Delta) \quad (8c)$$

$$\phi_{in}(\tau = 0) = \phi_0 \quad (8d)$$

où  $\Delta = V_{tot} / Q$  est le temps nécessaire pour qu'une particule parcourt un cycle complet du circuit fermé dont le volume total disponible aux particules est égale à  $V_{tot} = V_{tube} + \varepsilon V_{filtre}$  et le débit volumique  $Q$  est donné par :  $Q = \pi D_{filtre}^2 u / 4$ . Ce temps a été trouvé à l'aide de l'expression (3) dans lequel  $t$  est remplacé par  $\delta$ ,  $z$  est remplacé par la longueur du filtre  $L_{filtre}$  et la porosité  $\varepsilon$  du filtre ainsi que la vitesse de filtration  $u$  sont supposées constantes.

Commençons par chercher la solution analytique du problème dans le cas limite d'une faible efficacité de captage,  $\Lambda \ll 1$ , et pour un grand nombre de cycles de circulation à travers le filtre, ou, de manière équivalente, pour  $\Delta / \tau \ll 1$ . Ce cas correspond à la plupart de nos expériences et présente un intérêt pratique. Lorsque la vitesse de filtration est relativement élevée, il en résulte des valeurs modérées de l'efficacité  $\Lambda$ . On développe la concentration en entrée au premier ordre en delta:

$$\phi_{in}(\tau + \Delta) = \phi_{in}(\tau) + \frac{\partial \phi_{in}}{\partial \tau} \Delta + o(\Delta^2) \quad (9)$$

Ensuite en remplaçant ce résultat dans l'équation (8c) et en utilisant l'équation (5c), on arrive à l'expression suivante pour  $\partial \phi_{in} / \partial \tau$  :

$$\frac{\partial \phi_{in}}{\partial \tau} = \frac{\phi_{in}}{\Delta} \left( \frac{\sigma_{out}}{\sigma_{in}} - 1 \right) \quad (10)$$

où  $\sigma_{out}$  est la concentration des particules déposées en sortie du filtre. Cette dernière grandeur peut être trouvée à l'aide de l'équation (5a), qui, pour des faibles valeurs de  $\lambda$  prend la forme approximative suivante :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial z} \approx -\lambda F(\sigma_{in}) \sigma_{in} \quad (11)$$

et permet d'obtenir :

$$\frac{\sigma_{out}}{\sigma_{in}} \approx 1 - \Lambda F(\sigma_{in}) \quad (12)$$

avec l'efficacité du filtre ayant pour expression :  $\Lambda = \lambda L_{filtre}$ .

En substituant l'équation (12) dans l'équation (10), on obtient, avec l'équation (5b) un système fermé d'équations décrivant l'évolution temporelle des concentrations  $\phi_{in}$  et  $\sigma_{in}$  en entrée du filtre :

$$\frac{\partial \phi_{in}}{\partial \tau} = -\frac{\phi_{in}}{\Delta} \Lambda F(\sigma_{in}) \quad (13a)$$

$$\frac{\partial \sigma_{in}}{\partial \tau} = u \lambda F(\sigma_{in}) \phi_{in} \quad (13b)$$

La solution obtenue pour les conditions initiales (8b) et (8d) et pour le facteur correctif  $F(\sigma)$  donné par l'expression (6) s'écrit :

$$\sigma_{in} = \frac{\phi_0 - \phi_{in}}{\kappa} \quad (14a)$$

$$\frac{\phi_{in}}{\phi_0} = \frac{\gamma_2 \exp(-\kappa \gamma_2 \Lambda T)}{1 - (1 - \gamma_2) \exp(-\kappa \gamma_2 \Lambda T)} \quad (14b)$$

où le temps adimensionné a toujours pour expression :  $T = u\tau / L_{filtre} \approx ut / L_{filtre} - \varepsilon$ . Le paramètre  $\kappa = V_{filtre} / V_{tot} = V_{filtre} / (V_{tube} + \varepsilon V_{filtre})$  est un paramètre géométrique du circuit et le paramètre  $\gamma_2 = 1 - \phi_0 / (\kappa \sigma_m)$  caractérise la capacité de rétention du filtre dans le circuit fermé.

Notons qu'à faible efficacité, les variations des concentrations  $\phi$  et  $\sigma$  le long du filtre sont de l'ordre de  $\Delta\phi / \phi \approx \Delta\sigma / \sigma \sim \Lambda \ll 1$ , ce qui permet de poser la concentration  $\phi$  en un point quelconque du circuit (par exemple la position où est installé le turbidimètre) égale à la concentration en entrée  $\phi_{in}$  au même temps  $\tau$ , donc d'utiliser l'équation (14b) pour suivre l'évolution temporelle de la concentration en un point considéré. Notons aussi que, de manière alternative, l'expression (14a) peut être retrouvée, à partir du bilan de quantité de particules dans le circuit. En négligeant la variation spatiale des concentrations, ce bilan s'écrit :  $\phi_0 V_{tot} = \phi_{in} V_{tot} + \sigma_{in} V_{filtre}$ , d'où, en isolant  $\sigma_{in}$ , on arrive directement à (14a).

Dans le cas plus général, c'est à dire pour une efficacité plus élevée,  $\Lambda = O(1)$ , mais toujours pour des temps d'observation assez longs, donc à  $\Delta / \tau \ll 1$ , le problème admet la solution implicite suivante :

$$\frac{\sigma_{in}}{\sigma_m} = \frac{1 - \exp[-\kappa \Lambda (1 - \gamma_2) (1 - \phi_{in} / \phi_0)]}{1 - \exp(-\Lambda)} \quad (15a)$$

$$T = \frac{1}{\kappa \Lambda (1 - \gamma_2)} \int_0^{\sigma_{in}(\phi_{in}) / \sigma_m} \frac{dx}{(1-x) \left[ 1 + \frac{\ln\{1 - (1 - \exp(-\Lambda))x\}}{\Lambda(1 - \gamma_2)} \right]} \quad (15b)$$

Dans l'équation (15b), le temps  $T$  est exprimé en fonction de la concentration  $\phi_{in}$  et l'intégrale n'admet pas d'expression analytique. Les deux solutions (14) et (15), obtenues avec l'approximation  $\Delta / \tau \ll 1$ , ne peuvent pas décrire correctement l'évolution de la

concentration tout au début de la filtration, aux temps  $\tau = O(\Delta)$ . Cependant, dans nos expériences la concentration évolue à une échelle de temps beaucoup plus grande que  $\Delta$ . La théorie reste pertinente pour la comparaison avec les expériences.

Les évolutions temporelles de la concentration des nanoclusters sont calculées théoriquement et sont présentées sur la Figure 5 en échelle logarithmique pour une valeur du paramètre géométrique  $\kappa = 3,79 \cdot 10^{-2}$  qui est fixe dans nos expériences et pour différentes valeurs des paramètres  $\Lambda$  et  $\gamma_2$ . On voit qu'avec une augmentation de l'efficacité du filtre  $\Lambda$ , les courbes se décalent vers les temps  $T$  plus courts, la filtration s'accélère (comparaison de la courbe noire avec la courbe rouge). La variation de la capacité de rétention  $\gamma_2$  joue sur le comportement à des temps longs. Lorsque  $\gamma_2 > 0$  ou, de manière équivalente,  $\phi_0 < \kappa \sigma_m$ , le filtre est capable d'absorber toutes les particules se trouvant dans le circuit entier, ainsi, la concentration des particules dans le circuit décroît exponentiellement avec le temps et tend vers zéro. Lorsque  $\gamma_2 < 0$  ou  $\phi_0 > \kappa \sigma_m$ , le filtre n'est plus en mesure de retenir toutes les particules et la concentration des particules dans le circuit tend asymptotiquement vers :  $\phi / \phi_0 = \gamma_2 / (\gamma_2 - 1) > 0$ . Cette différence de comportement est illustrée sur la Figure 5 par la courbe noire à  $\gamma_2 = 0.1$  et la courbe bleue à  $\gamma_2 = -0.1$ . Remarquons aussi que la solution approchée (14b), obtenue pour  $\Lambda \ll 1$  assure une très bonne prédiction pour des paramètres  $\Lambda$  allant au moins jusqu'à 1, comme on peut le voir sur la Figure 5 en comparant les courbes rouge et verte obtenues pour les mêmes paramètres (avec  $\Lambda = 1$ ) et en utilisant les expressions approchée (14b) et plus précise que (15b). Le fit des courbes expérimentales par l'équation (14b) sera présenté dans la Section 3.2.

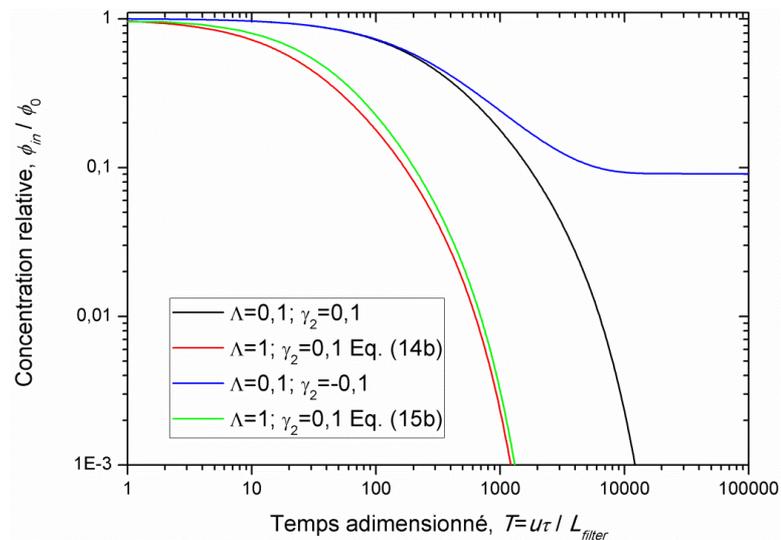


Figure 5 : Courbes théoriques de la concentration en fonction du temps adimensionné construites pour le circuit fermé pour différentes valeurs des paramètres phénoménologiques  $\Lambda$  et  $\gamma_2$ .

## 2.2. Echelle microscopique : détermination de l'efficacité $\Lambda$ du filtre

On veut maintenant relier l'efficacité du filtre propre  $\Lambda$  à l'efficacité de captage  $e_{coll}$  d'un seul collecteur : une microparticule sphérique. Cette efficacité dépend de la nature des interactions entre les nanoclusters et les collecteurs ainsi que de l'arrangement géométrique des collecteurs au sein du filtre. L'approche la plus simple, fréquemment utilisée dans la filtration classique et que l'on va adopter, consiste à négliger le voisinage des collecteurs, donc à considérer un collecteur isolé placé dans un milieu effectif et soumis à un flux de vitesse égale à l'infini à la vitesse débitante dans le poreux,  $u$ . On discutera dans la Section 3.2. des défauts de cette approche et de sources possibles d'erreurs.

L'efficacité de captage d'un collecteur isolé est introduite comme le rapport du flux  $J_{capt}$  de particules captées par le collecteur sur le flux  $J_{proj}$  de particules arrivant au collecteur à travers la section égale à l'aire projetée du collecteur (Tien and Ramaro, 2007) :

$$e_{coll} = \frac{J_{capt}}{J_{proj}} = \frac{J_{capt}}{\phi u \pi r_m^2} \quad (16)$$

où  $r_m$  est le rayon du collecteur (microparticule) et  $\phi$  la fraction volumique des particules (nanoclusters) en amont du collecteur. Le taux de dépôt des particules dans le filtre,  $q$ , est simplement égal au produit du nombre de collecteurs par unité de volume  $n_{coll}$ , sur le flux de particules  $J_{capt}$ , capturées par un seul collecteur, ce qui, à l'aide de l'équation (16) devient :

$$q = n_{coll} J_{capt} = \frac{1-\varepsilon}{4\pi r_m^3 / 3} (\phi u \pi r_m^2 e_{coll}) \quad (17)$$

où  $(1-\varepsilon)$  est la fraction volumique de collecteurs dans le filtre de porosité  $\varepsilon$ . Ce taux de dépôt pour le filtre propre au début de la filtration est donné par la loi phénoménologique (4), où le facteur correctif est posé  $F(\sigma) = 1$  :

$$q = \lambda u \phi \quad (18)$$

L'égalisation des parties droites des équations (17) et (18) donne les relations recherchées entre l'efficacité du filtre entier et celle d'un collecteur isolé :

$$\lambda = \frac{3}{4} (1-\varepsilon) \frac{e_{coll}}{r_m} \quad (19a)$$

$$\Lambda = \lambda L_{filtre} = \frac{3}{4} (1-\varepsilon) \frac{L_{filtre}}{r_m} e_{coll} \quad (19b)$$

Il est maintenant nécessaire de relier l'efficacité d'un collecteur isolé  $e_{coll}$  à la vitesse débitante  $u$  et au champ magnétique  $H_0$ . Cette tâche a été résolue numériquement par Friedlaender et al. (1981). Cependant leur solution est limitée à de faibles vitesses (correspondants aux nombres de Mason,  $Ma_f < 1$ , cf. Eq (25)) et à des valeurs limitées de susceptibilité magnétique des particules. Ceci nous oblige à refaire la simulation pour une plage de nombre de Mason plus large, couvrant notre expérience. Dans ce but on poursuit la méthode de l'analyse de trajectoires qui consiste à suivre le mouvement des particules au voisinage du collecteur sphérique pour en déduire le flux  $J_{capt}$  de particules captées par le collecteur, ce qui permet de retrouver son efficacité  $e_{coll}$  en utilisant l'équation (16).

La géométrie du problème est présentée sur la Figure 3. La suspension arrive au collecteur avec une vitesse  $u$  à l'infini en amont de ce dernier. Le champ magnétique d'intensité  $H_0$  est longitudinal par rapport à l'écoulement. Le système de coordonnées sphériques  $(r, \theta)$  est choisi de telle façon que son origine « O' » soit confondue avec le centre du collecteur et l'axe de symétrie axiale (parallèle au champ et à l'écoulement) correspond à l'angle polaire  $\theta=0$ .

Le point de départ des calculs est le bilan des forces exercées sur les nanoclusters. On négligera la gravité et les forces colloïdales vu la faiblesse de ces interactions devant les interactions magnétiques [cf. Section 3]. Les valeurs relativement importantes du paramètre d'interaction dipolaire,  $\alpha \sim 5$ , permettent également de négliger le mouvement Brownien des nanoclusters. Dans un premier temps, on supposera aussi que les nanoclusters ne s'associent pas en agrégats lors de leurs mouvements à travers la cellule. Sous ces deux dernières hypothèses, qui seront discutées dans la Section 3, la taille des particules à filtrer reste invariable et les forces hydrodynamiques et magnétiques sont dominantes. De plus, pour une filtration à faible nombre de Reynolds ( $Re_m = \rho u d_m / \eta < 1$  dans nos expériences), les effets inertiels peuvent être négligés et la force hydrodynamique exercée sur un nanocluster est donnée, sous sa forme la plus simple, par l'équation de Stokes (Happel and Brenner, 1983). Avec la force magnétique donnée par l'équation (III-43), le bilan de forces prend la forme suivante :

$$6\pi\eta r_n(\mathbf{v} - \mathbf{v}_n) + \frac{3}{2}\mu_0\beta V_n \nabla(H^2) = 0 \quad (20)$$

où  $\eta$  est la viscosité du fluide suspendant (eau),  $r_n$  et  $V_n$  le rayon et le volume du nanocluster,  $\beta = (\mu_c - 1)/(\mu_c + 2) \approx 0.75$  le facteur de contraste magnétique des nanoclusters,  $\mu_c \approx 10$  sa perméabilité magnétique,  $\mathbf{v}_n$  et  $\mathbf{v}$  la vitesse du nanocluster et la vitesse qu'aurait le fluide

suspendant au centre de masse du nanocluster en absence de ce dernier et  $H$  la valeur absolue du champ magnétique à la position du centre de masse du nanocluster en absence de ce dernier. La dernière équation donne l'expression suivante pour la vitesse du nanocluster  $\mathbf{v}_n$  :

$$\mathbf{v}_n = \mathbf{v} + \frac{\mu_0 \beta r_n^2}{3\eta} \nabla (H^2) \quad (21)$$

La distribution des vitesses est donnée par la solution de l'équation de Stockes pour un écoulement laminaire autour d'une sphère (Happel et Brenner, 1983) :

$$\hat{v}_r = \frac{v_r}{u} = -\frac{1}{2} \cos \theta \left( \frac{1}{\hat{r}^3} - \frac{3}{\hat{r}} + 2 \right) \quad (22a)$$

$$\hat{v}_\theta = \frac{v_\theta}{u} = -\frac{1}{4} \sin \theta \left( \frac{1}{\hat{r}^3} + \frac{3}{\hat{r}} - 4 \right) \quad (22b)$$

où  $\hat{v}_r$  et  $\hat{v}_\theta$  sont les vitesses adimensionnées et  $\hat{r} = r/r_m$  la coordonnée radiale adimensionnée. La distribution du champ magnétique autour d'un collecteur isolé est donnée par les équations (III-8), d'où, on déduit les expressions suivantes pour les composantes du gradient du carré du champ :

$$\frac{\partial \hat{H}^2}{\partial \hat{r}} = \frac{\partial H^2}{\partial r} \frac{1}{H_0^2 / r_m} = -\frac{12}{\hat{r}^4} \left( 1 + \frac{2}{\hat{r}^3} \right) \cos^2 \theta + \frac{6}{\hat{r}^4} \left( 1 - \frac{1}{\hat{r}^3} \right) \sin^2 \theta \quad (23a)$$

$$\frac{1}{\hat{r}} \frac{\partial \hat{H}^2}{\partial \theta} = \frac{1}{r} \frac{\partial H^2}{\partial \theta} \frac{1}{H_0^2 / r_m} = -\frac{3 \sin(2\theta)}{\hat{r}^4} \left( 2 + \frac{1}{\hat{r}^3} \right) \quad (23b)$$

où  $\hat{H} = H/H_0$  est l'intensité du champ magnétique adimensionnée. En substituant les expressions (22), (23) dans l'équation (21), cette dernière s'écrit sous la forme adimensionnée suivante :

$$(\hat{v}_n)_r = \frac{d\hat{r}}{d\hat{t}} = \hat{v}_r + \frac{1}{Ma_f} \frac{\partial \hat{H}^2}{\partial \hat{r}} \quad (24a)$$

$$(\hat{v}_n)_\theta = \frac{1}{\hat{r}} \frac{d\theta}{d\hat{t}} = \hat{v}_\theta + \frac{1}{Ma_f} \frac{1}{\hat{r}} \frac{\partial \hat{H}^2}{\partial \theta} \quad (24b)$$

Où le nouveau nombre de Mason  $Ma_f$ , est introduit pour le problème de captage. Il est relié aux nombres de Mason  $Ma_n$  et  $Ma_m$ , présentés dans le Chapitre III (Eqs. III-32, III-36) par l'expression suivante :

$$Ma_f = \frac{3\eta ur_m}{\beta\mu_0 H_0^2 r_n^2} = \frac{3}{\beta} \frac{r_m}{r_n} Ma_n = \frac{3}{\beta} \left(\frac{r_m}{r_n}\right)^2 Ma_m \quad (25)$$

A cause du grand rapport de taille entre les collecteurs et les nanoclusters, on a l'inégalité suivante :  $Ma_f \gg Ma_n \gg Ma_m$ . En divisant l'équation (24b) par l'équation (24a), on obtient l'équation différentielle (26a) associée à la condition initiale (26b), toutes deux décrivant la trajectoire d'un nanocluster se trouvant à l'infini en amont du capteur à une certaine distance,  $\rho_0$ , par rapport à l'axe de symétrie:

$$\frac{d\theta}{d\hat{r}} = \frac{1}{\hat{r}} \frac{\hat{v}_\theta + \frac{1}{Ma_f} \frac{1}{\hat{r}} \frac{\partial \hat{H}^2}{\partial \theta}}{\hat{v}_r + \frac{1}{Ma_f} \frac{\partial \hat{H}^2}{\partial \hat{r}}} \quad (26a)$$

$$\lim_{\hat{r} \rightarrow \infty} \theta = \frac{\rho_0}{\hat{r}} \quad (26b)$$

Le problème (26a), (26b) est résolu numériquement pour la fonction  $\theta(\hat{r})$ . En faisant varier le point de départ,  $\rho_0$  dans une large plage, on obtient un réseau de trajectoires. A titre d'exemple, nous montrons sur la Figure 6 quelques trajectoires de nanoclusters calculées pour un nombre de Mason  $Ma_f = 10^3$ . Les trajectoires dont le point de départ est inférieur à 0,16 se terminent sur le collecteur, indiquant le captage du nanocluster. Les trajectoires au départ de  $\rho_0 > 0.16$  se termine loin en aval du capteur, dans ce cas les particules n'ont pas été captées. La trajectoire rouge à  $\rho_0 = \rho_c \approx 0.16$  représente la trajectoire limite séparant le flux de particules capturées à  $\rho_0 < \rho_c$  du flux de particules non capturées à  $\rho_0 > \rho_c$ . Le point de départ  $\rho_c$  est appelé le rayon de capture (rappelons qu'il est normalisé par le rayon de la microparticule  $r_m$ ).

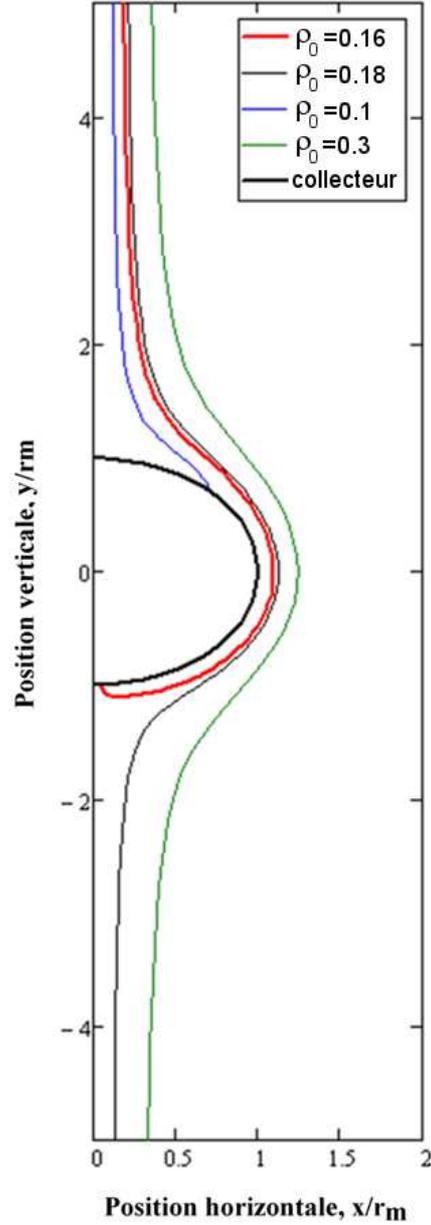


Figure 6 : Trajectoires de nanoclusters dans l'écoulement autour d'un collecteur sphérique isolé.

En faisant varier le nombre de Mason on retrouve la trajectoire limite et le rayon de capture en fonction de  $Ma_f$  par résolution numérique des équations (26a) et (26b). Par la suite, le flux de particules captées est trouvé à partir du point de départ  $\rho_c$  de la trajectoire limite :

$$J_{capt} = \phi u \pi (r_m \rho_c)^2 \quad (27)$$

ce qui permet de définir l'efficacité du collecteur à l'aide de l'équation (16), qui prend la forme suivante :

$$e_{coll} = \rho_c^2 \quad (28)$$

L'efficacité de captage en fonction du nombre de Mason pour un collecteur isolé est représentée sur la Figure 7. On constate que l'efficacité diminue avec le nombre de Mason lorsque le rôle des forces hydrodynamiques augmente par rapport à celui des forces magnétiques.

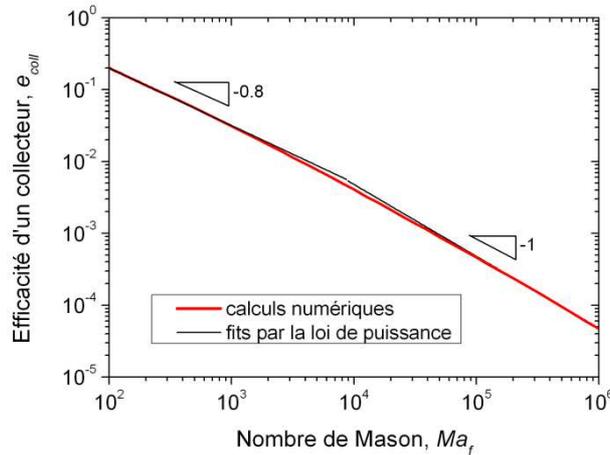


Figure 7: Dépendance théorique de l'efficacité d'un collecteur isolé en nombre de Mason. Les deux ajustements par les lois de puissance (29a) et (29b) sont présentés par les lignes noires ayant, dans l'échelle logarithmique, les pentes  $-0,8$  et  $-1$ , respectivement.

Dans la plage de nombre de Mason utilisée dans nos expériences les efficacités de captage du collecteur isolé et du filtre entier peuvent être ajustées par les lois de puissance suivantes :

$$e_{coll} = \begin{cases} 8,0Ma_f^{-0.8} & \text{à } 10^2 < Ma_f < 10^4 & (29a) \\ 48Ma_f^{-1} & \text{à } Ma_f > 10^4 & (29b) \end{cases}$$

$$\Lambda = \begin{cases} \frac{3}{2}(1-\varepsilon)\frac{L_{filtre}}{2r_m}8,0Ma_f^{-0.8} & \text{à } 10^2 < Ma_f < 10^4 & (29c) \\ \frac{3}{2}(1-\varepsilon)\frac{L_{filtre}}{2r_m}48Ma_f^{-1} & \text{à } Ma_f > 10^4 & (29d) \end{cases}$$

En dehors de cette plage, on retrouve le comportement en  $Ma_f^{-0.5}$  prédit par Friedlaender et al. (1981) pour des faibles nombres de Mason,  $Ma_f < 1$ . Notons que le comportement en  $Ma_f^{-1}$  peut être facilement mis en évidence si l'on remarque qu'à grand nombre de Mason, les nanoclusters sont captés quasiment par toute la surface du collecteur. Cela permet de calculer le flux de particules captées en intégrant la vitesse des nanoclusters sur la surface totale du collecteur, ce qui donne, à l'aide des équations (23a) et (24a) :

$$J_{capt} = -\oint \phi u (\hat{v}_n)_r dS = -\frac{2\pi\phi u r_m^2}{Ma_f} \int_0^\pi \left( \frac{\partial \hat{H}^2}{\partial \hat{r}} \right)_{\hat{r}=1} \sin \theta d\theta = \frac{48\pi\phi u r_m^2}{Ma_f} \quad (30)$$

Avec la définition de l'efficacité du collecteur [Eq (16)], on retrouve de manière exacte les expressions (29b) pour  $e_{coll}$  et (29d) pour  $\Lambda$  dans la limite  $Ma_f > 10^4$ .

Le modèle microscopique que nous avons développé permet de relier l'efficacité des capteurs du filtre entier au nombre de Mason régissant le captage. Pour une description complète on aurait besoin de développer un modèle pour le deuxième paramètre phénoménologique, la capacité de rétention  $\gamma_1$  ou  $\gamma_2$  reliée à la concentration maximale  $\sigma_m$  de particules dans le dépôt. Cela n'a pas été fait car on ne peut obtenir  $\gamma_1$  ou  $\gamma_2$  que par un fit des courbes expérimentales avec les expressions (7) ou (15b). Or nous n'avons pas réussi à mesurer  $\gamma_1$  ou  $\gamma_2$  dans les expériences à cause d'une précision insuffisante dans la mesure de la concentration  $\phi$ . Nous nous limiterons donc à supposer que la capacité de rétention est une fonction décroissante du nombre de Mason car les nanoclusters deviennent moins stables à la surface du dépôt avec l'augmentation de la vitesse et/ou la diminution du champ magnétique. Cette situation est similaire à celle de la stabilité des nuages autour des microparticules isolées, cf. Sections III-2 et III-3.

### 3. RESULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1. Filtration dans un circuit ouvert (sans recirculation)

Nous rappelons ici que dans cette expérience la suspension magnétique rentre dans le filtre à la concentration  $\phi_{in}$  constante et égale à 0,64 % (concentration en nanoparticules  $\phi_{in}=0,32\%$ ) et sort à une certaine concentration  $\phi_{out} < \phi_{in}$  qui évolue avec le temps. On analyse donc l'évolution de  $\phi_{out}$  (courbes  $\phi_{out}(t)$ ) en fonction de la vitesse débitante imposée et du champ magnétique appliqué.

Les évolutions temporelles de la concentration obtenues expérimentalement pour différentes vitesses et un même champ magnétique égal à  $H_0=32$  kA/m sont présentées sur la Figure 8. On constate que la concentration en sortie du filtre  $\phi_{out}$ , augmente progressivement avec le temps, d'une valeur nulle au début de la filtration jusqu'à 0,2 – 0,25 % au bout d'un temps  $t=1200$  s. Cette augmentation est liée au dépôt des nanoclusters dans les interstices

entre les microparticules du filtre, ce dépôt augmente au cours du temps et diminue l'efficacité de captage. Lorsque la quantité de nanoclusters déposés devient supérieure à la concentration maximale de particules déposées  $\sigma_m$ , les nanoclusters ne peuvent plus être captés, ils passent tous à travers le filtre et en sortent à la concentration d'entrée,  $\phi_{out}=\phi_{in}$ . Le filtre est dit saturé (Tien et Ramaro , 2007). Cependant dans notre expérience le temps de mesure est limité (par le volume du ferrofluide disponible) et on n'arrive pas à la saturation complète.

Lorsque la vitesse débitante augmente, la concentration en sortie croît plus rapidement avec le temps, ce qui veut dire que le filtre se sature plus rapidement. La raison la plus évidente de cet effet peut venir tout simplement de l'augmentation de la quantité de particules déposées avec une augmentation du flux de particules arrivant dans le filtre, donc de la vitesse débitante.

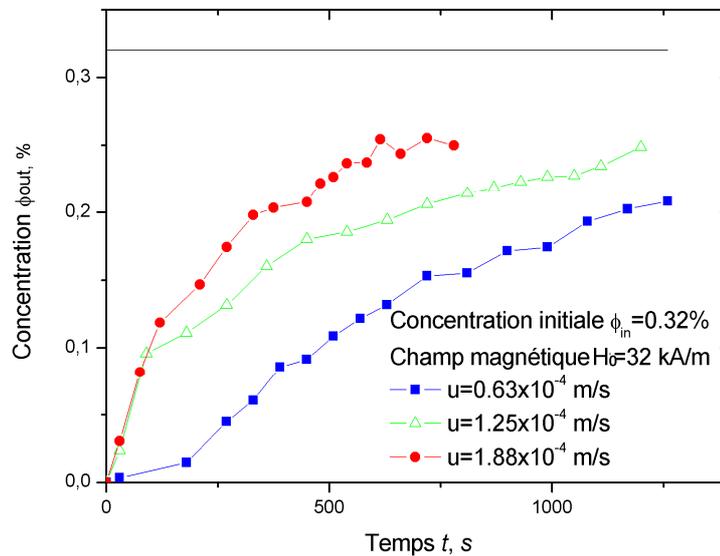


Figure 8 : Courbes de la concentration en sortie du filtre en fonction du temps pour un circuit ouvert pour un champ magnétique donné,  $H_0=32$  kA/m et différentes vitesses débitantes

Afin d'éliminer l'effet du flux de particules sur la saturation, il est plus judicieux de tracer l'évolution temporelle de la concentration, non pas en fonction du temps mais en fonction de nombre de particules entrées dans le filtre,  $N = \phi_{in} u S t \propto ut$  où plutôt en fonction du temps adimensionné  $T = u\tau / L_{filtre} \approx ut / L_{filtre} - \epsilon$  introduit dans la Section 2.1. Sur la Figure 9a on a représenté les dépendances de la concentration adimensionnée  $\phi_{out} / \phi_{in}$  en fonction du temps adimensionné pour différentes vitesses débitantes et pour un même champ magnétique appliqué  $H_0=32$  kA/m. La différence entre les trois courbes est comprise dans la marge d'erreur, elles collapent donc sur une même courbe maîtresse. Ceci signifie que

l'efficacité de captage ne dépend pas de la vitesse et que la saturation s'accélère avec la vitesse uniquement à cause du flux plus élevé de particules rentrant dans le filtre.

En revanche, lorsque l'on fixe la vitesse débitante et qu'on augmente progressivement le champ magnétique, les courbes se décalent vers la droite et la saturation du filtre ralentit de manière significative. Par exemple, pour la vitesse  $u=1,25 \cdot 10^{-4}$  m/s, le temps adimensionné pour lequel la concentration en sortie devient égale à la moitié de la concentration en entrée,  $\phi_{out} / \phi_{in} = 1/2$ , augmente de  $T \approx 0,5$  à  $T \approx 1,5$  (d'un facteur trois) lorsque le champ magnétique augmente de  $H_0=16$  kA/m à 32 kA/m [cf. Figure 9b]. En absence de champ magnétique la saturation du filtre est quasi-immédiate (triangles renversés sur la Figure 9b), ce qui montre que l'efficacité de captage en champ nul est très faible par rapport à celle en présence d'un champ assez faible  $H_0 \geq 16$  kA/m. On en déduit que le captage des nanoclusters est entièrement régi par les interactions magnétiques. Les interactions colloïdales sont négligeables devant les interactions magnétiques dans notre système à  $H_0 \geq 16$  kA/m.

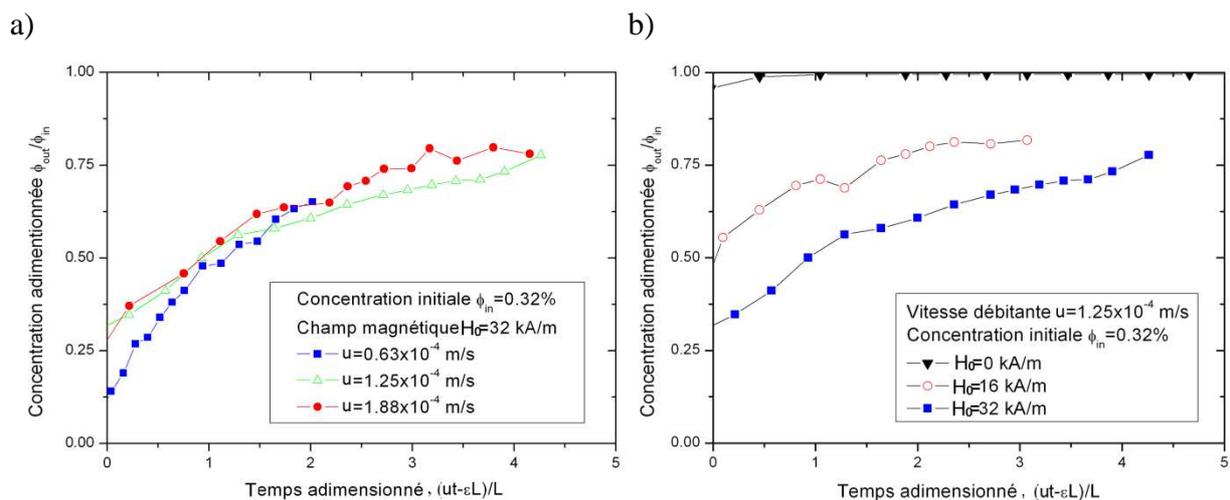


Figure 9 : Courbes d'élu­tion expérimentales adimensionnées pour le circuit ouvert : (a) champ magnétique est fixé à  $H_0=32$  kA/m ; (b) vitesse débitante est fixée à  $u=1,25 \cdot 10^{-4}$  m/s.

Les courbes expérimentales adimensionnées de la concentration en fonction du temps ont été ajustées par la fonction théorique (7) et le résultat du fit est présenté sur la Figure 10. On distingue sur cette figure les deux paires de courbes expérimentales : celle pour le champ appliqué  $H_0=16$  kA/m ajustées à la théorie avec les coefficients  $\Lambda=0,6$  et  $\gamma_1=1$  et celle pour le champ  $H_0=32$  kA/m ajustée avec les paramètres  $\Lambda=1,2$  et  $\gamma_1=2$ . L'efficacité du filtre  $\Lambda$  et sa capacité de rétention  $\gamma_1$  augmentent ainsi d'un facteur deux lorsque le champ est doublé. On constate aussi que la vitesse débitante n'influence pas la filtration.

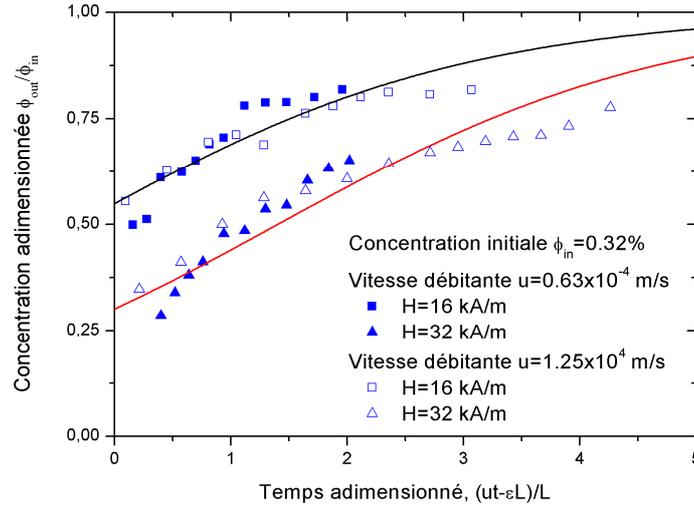


Figure 10 : Ajustement des courbes d'éluion expérimentales par la loi macroscopique de filtration [Eq (7)] : le cas du circuit ouvert.

Rappelons que les deux nombres sans dimension qui peuvent influencer le captage de nanoclusters sont le nombre de Mason  $Ma_f \propto u / H_0^2$  (rapport de la force hydrodynamique sur la force magnétique, c.f. Eq (25)) et le paramètre d'interaction dipolaire  $\alpha = \mu_0 H_0^2 v_c / (kT)$  (rapport de l'énergie d'interaction dipolaire sur l'énergie thermique, cf. Eq (III-6)). Comme c'est le champ qui influence la filtration et non la vitesse, c'est le paramètre d'interaction  $\alpha$  qui semble gérer le captage plutôt que le nombre de Mason, dans la plage de nombre de Mason considérée  $5 < Ma_f < 60$ , ce qui correspond au nombre de Mason à l'échelle de nanocluster  $1,5 \cdot 10^{-3} < Ma_n < 2 \cdot 10^{-2}$  [cf. Eq. (25)]. Malheureusement, ce résultat est en complet désaccord avec notre modèle de captage qui prédit son efficacité uniquement en fonction de nombre de Mason (cf. Section 2.2). Ce désaccord pourrait être expliqué par un mouvement Brownien non-négligeable des nanoclusters, non pris en compte dans la théorie. D'autre part, le champ magnétique appliqué,  $H_0 \geq 16$  kA/m, s'avère être suffisant pour induire la séparation de phases de la suspension de nanoclusters de concentration initiale  $\phi_0 = 0,32\%$ . Cette séparation est à la fois observée expérimentalement et prédite théoriquement à l'aide du diagramme de phase de la suspension de nanoclusters (Figure III-2). Dans ces conditions, les nanoclusters s'associent sous forme d'agrégats très allongés dans la direction du champ et sont composés d'un grand nombre de nanoclusters, ayant, selon nos observations, un diamètre  $d_a$ , de l'ordre d'un micron. Ceci exclurait l'influence du mouvement Brownien sur la capture des agrégats, comme on peut s'en assurer en estimant le nombre de Péclet,  $Pe = u d_a / D_a \sim \eta u d_a^2 / (kT) \sim 10^4 - 10^5$ , où  $D_a$  est le coefficient de diffusion des agrégats. Au

cours de leur mouvement, la taille des agrégats augmente, dictée par la cinétique d'agrégation. D'après les études théoriques de Zubarev et Ivanov (1997), le taux de croissance des agrégats augmente considérablement avec le paramètre d'interaction dipolaire  $\alpha$ . Il se peut alors que le taux de dépôt des nanoclusters et, par conséquent, l'efficacité du filtre dépendent plutôt du paramètre  $\alpha$  que du nombre de Mason. La visualisation de la capture de nanoclusters par la microscopie à fluorescence pourrait dans l'avenir permettre de vérifier cette hypothèse.

### 3.2. Filtration dans un circuit fermé (avec recirculation)

Dans cette expérience, la suspension de nanoclusters circule dans un circuit fermé et repasse plusieurs fois à travers le filtre. Lorsque le filtre capte les nanoclusters, la concentration de la suspension dans le tube diminue progressivement au cours du temps. Il en est de même pour la concentration en entrée du filtre. A la différence de l'expérience décrite dans la Section 3.1,  $\phi_m$  ne reste pas constante mais diminue au cours du temps en partant de sa valeur initiale  $\phi_0$ . La concentration  $\phi$  est mesurée par un turbidimètre en un point du circuit se trouvant à une distance  $z_m$  par rapport à la sortie du filtre [cf. Figure 2]. Comme la vitesse débitante  $u_{tube}$  de la suspension est constante le long du tube, les concentrations en entrée, en sortie et au point de mesure sont reliées par les expressions suivantes :  $\phi_{in}(t) = \phi(t - \delta_{in})$  et  $\phi_{out}(t) = \phi(t + \delta_{out})$ , avec  $\delta_{in} = (L_{tube} - z_m) / u_{tube}$  étant le temps de parcours de particules entre le turbidimètre et l'entrée du filtre et  $\delta_{out} = z_m / u_{tube}$  le temps de parcours entre la sortie et le turbidimètre. Dans ce qui suit, on représente les résultats de la mesure de la concentration mesurée  $\phi(t)$  au point  $z_m$  sachant qu'il est facile de remonter aux concentrations  $\phi_{in}(t)$  et  $\phi_{out}(t)$  par un simple décalage du temps.

Afin de mieux apprécier l'influence de la vitesse et du champ magnétique sur la filtration, il est plus judicieux de tracer les courbes de l'évolution temporelle non pas en fonction du temps mais en fonction de nombre de cycles  $uS_{filtre}t / V_{tot}$  de circulation à travers le filtre, où de manière équivalente, en fonction du temps adimensionné  $T = u\tau / L_{filtre} \approx ut / L_{filtre}$ , où  $V_{tot}$  est le volume total du circuit et  $t$  le temps réel très proche du temps corrigé  $\tau$  dans ces expériences. Les dépendances expérimentales de la concentration relative,  $\phi / \phi_0$  en fonction du temps adimensionné sont présentées sur la Figure 11a pour le champ magnétique constant  $H_0 = 16$  kA/m et trois vitesses débitantes différentes. On constate

que les courbes de l'évolution temporelle se décalent à droite et que la filtration ralentit lorsque la vitesse augmente. Par exemple, le temps auquel la concentration dans le circuit devient égale à la moitié de la concentration initiale,  $\phi/\phi_0=1/2$  augmente de  $T\approx 600$  à  $u=0,03$  m/s jusqu'à  $T\approx 3000$  à  $u=0,12$  m/s. A des vitesses élevées ( $u=0,064$  m/s et  $u=0,12$  m/s), une bulle se crée inévitablement dans la zone stagnante du turbidimètre et rend le signal relativement bruité. Cependant, on s'est assuré de l'absence de bulles dans les tubes du circuit, on suppose donc que l'écoulement est continu à travers le filtre. La fluctuation du signal peut donc être associée à une erreur instrumentale plutôt qu'à la fluctuation de la concentration au sein du circuit.

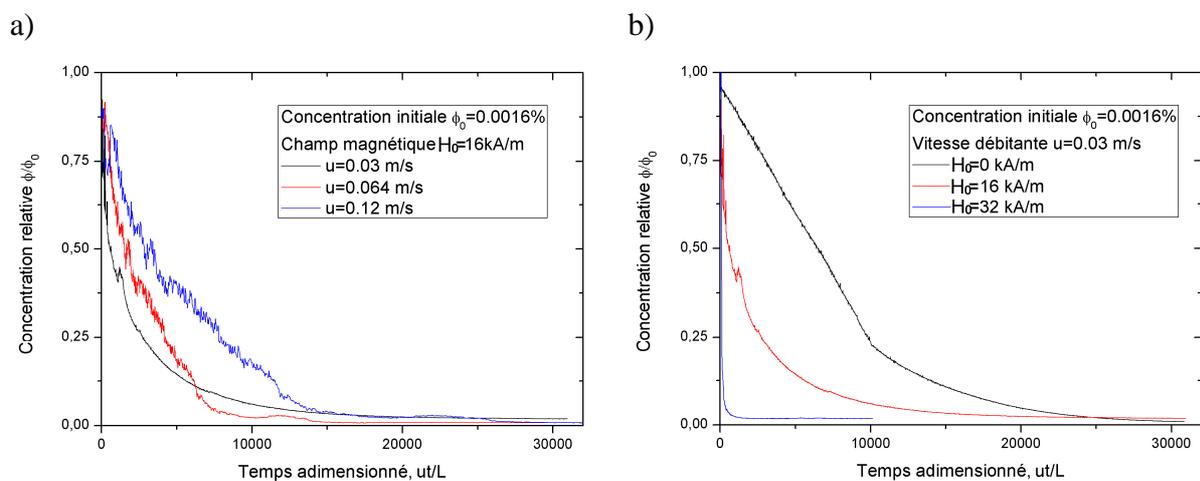


Figure 11 : Courbes expérimentales adimensionnées de la dépendance de la concentration avec le temps pour le circuit fermé : (a) champ magnétique est fixé à  $H_0=16$  kA/m ; (b) vitesse débitante est fixée à  $u=0,03$  m/s.

Les dépendances de la concentration relative  $\phi/\phi_0$  en fonction du temps adimensionné pour la vitesse constante,  $u=0.03$  m/s, et pour trois valeurs de champ magnétique sont présentées sur la Figure 11b. On constate que les nanoclusters sont captés en absence de champ magnétique. Ce captage est probablement causé par de faibles interactions magnétiques entre les nanoclusters et les microparticules de nickel ayant une faible aimantation rémanente et/ou par les interactions de van der Waals entre les deux espèces de particules.

Cependant, la filtration devient beaucoup plus rapide en présence d'un champ. La durée nécessaire pour enlever la moitié des particules ( $\phi/\phi_0=1/2$ ) évolue de  $T\approx 6500$  à champ nul à  $T\approx 600$  à  $H_0=16$  kA/m et à  $T\approx 100$  à  $H_0=32$  kA/m. Cela prouve que les interactions magnétiques induites par le champ appliqué (plutôt que par l'aimantation rémanente)

dominent les autres types d'interactions. Au bout d'un certain temps le signal du turbidimètre devient saturé pour toutes les courbes présentées sur la Figure 11. Dans tous les cas le niveau de saturation mesurée,  $\phi_{\text{sat}}/\phi_0$  est de l'ordre de  $10^{-2}$  ce qui est en dessous de la limite de détection du turbidimètre  $\phi_{\text{lim}}/\phi_0 \approx 0,05$  pour  $\phi_0 = 0,0016\%$ . Afin de vérifier si les particules ont toutes été captées ou non par le filtre, on a prélevé à la fin de l'expérience des échantillons de la suspension et on les a analysés en diffusion dynamique de la lumière (DLS, Malvern Zeta-Sizer III, cf. Section II-2.3). Les échantillons étaient transparents à l'œil et la mesure DLS n'a pas détecté de particules de taille submicronique. La suspension a donc été filtrée jusqu'à une concentration inférieure à la limite de détection du DLS, soit environ  $10^{-6}$  vol.% ou  $5 \cdot 10^{-5}$  g/L.

Les courbes présentées sur la Figure 11 montrent que la filtration s'accélère quand le nombre de Mason  $Ma_f \propto u/H_0^2$  diminue, en accord qualitatif avec la théorie [Section 2.2]. Lorsque la vitesse diminue les nanoclusters disposent d'un temps plus long pour entrer en contact avec les microparticules et être capturés. De plus, lorsque le champ augmente l'attraction entre les deux espèces s'amplifie.

L'efficacité du filtre  $\Lambda$  peut être obtenue en ajustant les courbes de l'évolution temporelle expérimentales par la loi phénoménologique (14b). Le résultat de ce fit est présenté en échelle logarithmique sur la Figure 12a pour le champ magnétique  $H_0 = 16$  kA/m et les différentes vitesses et sur la Figure 12b pour la vitesse débitante,  $u = 0,03$  m/s, et différents champs magnétiques. On constate que la loi macroscopique de la filtration [Eq (14b)] décrit les courbes expérimentales de manière satisfaisante. Les paramètres du fit sont résumés dans le Tableau 1.

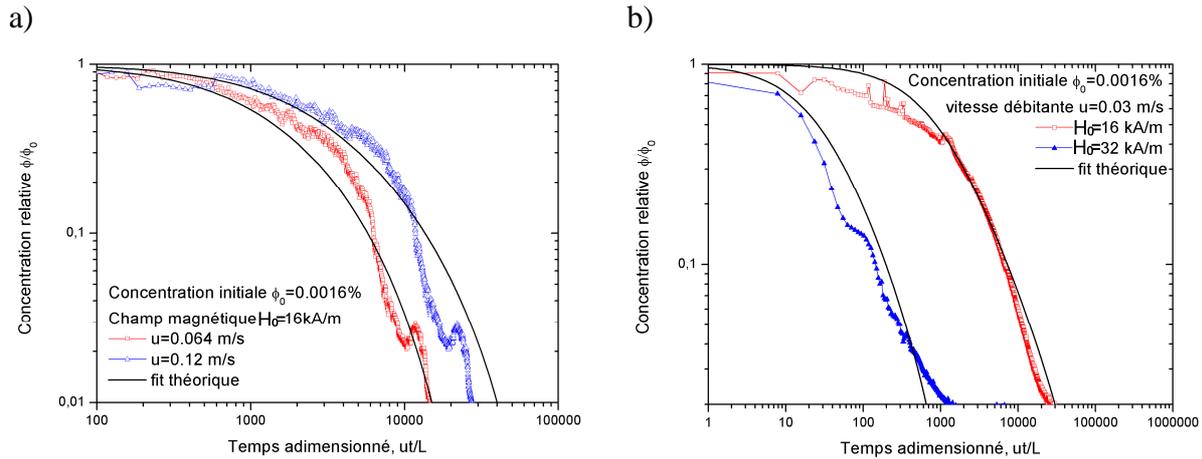


Figure 12 : Ajustement des courbes expérimentales adimensionnées de la dépendance de la concentration avec le temps par la loi phénoménologique de la filtration (14b) : cas du circuit fermé.

Tableau 1 : Paramètres ajustables,  $\Lambda$  et  $\gamma$  du fit des courbes de concentration en fonction du temps  $\phi(t)$

Vitesse débitante, $u$ (m/s)	Champ magnétique, $H_0$ (kA/m)	Nombre de Mason, $Ma_f$ (eq.25)	Efficacité du filtre, $\Lambda$	Capacité de rétention, $\gamma$
0,03	32	$2,42 \cdot 10^3$	$1 \pm 0,2$	$(5,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-2}$
0,03	16	$9,70 \cdot 10^3$	$(3,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	$(2,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-2}$
0,064	16	$2,07 \cdot 10^4$	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$	$(3,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-1}$
0,12	16	$3,88 \cdot 10^4$	$(1,0 \pm 0,25) \cdot 10^{-2}$	$(2,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-1}$

La dépendance expérimentale (trouvée par ajustement des courbes  $\phi(t)$  avec la loi phénoménologique de filtration) de l'efficacité de captage  $\Lambda$  du filtre entier en fonction du nombre de Mason est comparée à la dépendance théorique (retrouvée à partir de l'efficacité d'un collecteur isolé, cf. Section 2.2) sur la Figure 13. On voit que dans l'expérience, l'efficacité subit une diminution très importante à de faibles nombres de Mason et une décroissance plus douce à  $Ma_f > 10^4$ . Ce saut d'efficacité se passe entre les points correspondant aux champs magnétiques  $H_0=32$  kA/m (point encadré sur la Figure 13) et  $H_0=16$  kA/m (points non encadrés). La visualisation en microscopie optique et l'analyse du diagramme de phase [cf. Figure III-2] révèle une séparation de phase dans la suspension de nanoclusters soumise au champ  $H_0=32$  kA/m (pour  $\alpha=19,6$  et  $\Phi=\phi/\Phi_c=3,2 \cdot 10^{-5}$ ) tandis que la séparation de phase n'apparaît pas à  $H_0=16$  kA/m (pour  $\alpha=4,9$  et  $\Phi=3,2 \cdot 10^{-5}$ ). On s'attend ainsi à la formation d'agrégats de nanoclusters dans tout le volume des pores du filtre à  $H_0=32$  kA/m. Comme déjà mentionnée dans la Section 3.1, la taille de ces agrégats devrait être bien supérieure à la taille des nanoclusters isolés, ce qui amplifierait considérablement l'efficacité

de captage en présence d'un champ  $H_0=32$  kA/m par rapport au champ  $H_0=16$  kA/m. Comme notre modèle ne prend pas en compte l'éventuelle agrégation de nanoclusters, on exclura dans ce qui suit le point encadré obtenu à  $H_0=32$  kA/m lors de la comparaison avec la théorie.

En la comparant avec les points non-encadrés, on remarque que la théorie basée sur une hypothèse de nanoclusters isolés (courbe rouge) surestime d'un ordre de grandeur l'efficacité du filtre pour  $Ma_f > 10^4$ . Ce désaccord pourrait être expliqué par la formation d'agglomérats de collecteurs (microparticules) au sein du filtre à cause, par exemple, des interactions magnétiques entre eux. Une telle réorganisation, bien possible dans notre filtre de porosité  $\varepsilon \approx 0.7$ , limiterait la pénétration des nanoclusters dans les agglomérats. Dans ces conditions, le collecteur élémentaire du filtre ne serait plus la microparticule mais l'agglomérat de taille caractéristique  $r_a > r_m$ . La formation des agglomérats réduirait le nombre effectif de collecteurs individuels et diminuerait ainsi l'efficacité de filtration.

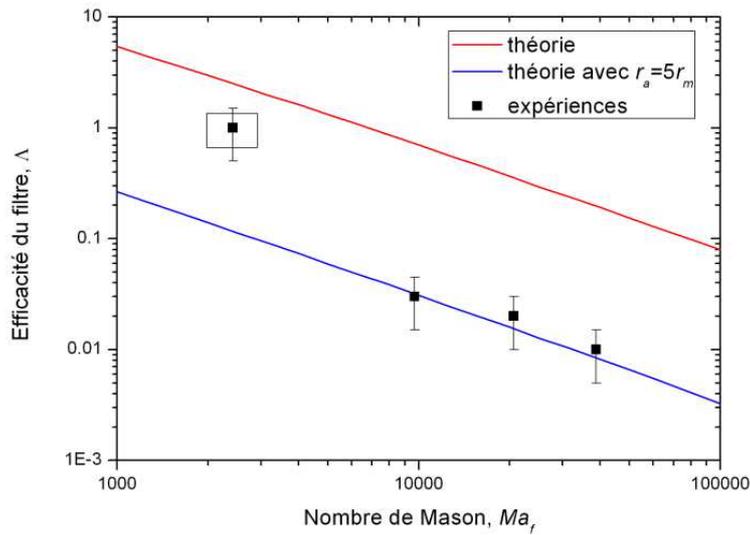


Figure 13 : Comparaison théorie-expérience de l'efficacité du filtre en fonction du nombre de Mason

La façon la plus simple de prendre en compte ce dernier effet consisterait à supposer que les agglomérats sont sphériques de rayon  $r_a$  et de remplacer partout dans le modèle actuel  $r_m$  par  $r_a$ . Ceci donne l'expression suivante pour l'efficacité du filtre :

$$\Lambda_a = \begin{cases} \frac{3}{2}(1-\varepsilon) \frac{L_{\text{filtre}}}{2r_a} 8,0 \left( \frac{3\eta u r_a}{\beta \mu_0 H_0^2 r_n^2} \right)^{-0.8} = \left( \frac{r_a}{r_m} \right)^{-1.8} \Lambda & \text{à } 10^2 < Ma_f < 10^4 \\ \frac{3}{2}(1-\varepsilon) \frac{L_{\text{filtre}}}{2r_a} 48 \left( \frac{3\eta u r_a}{\beta \mu_0 H_0^2 r_n^2} \right)^{-1} = \left( \frac{r_a}{r_m} \right)^{-2} \Lambda & \text{à } 10^4 < Ma_f < 10^6 \end{cases} \quad (31)$$

où l'efficacité  $\Lambda$  est définie par l'équation (29). Les puissances -1,8 et -2 du rapport de taille  $r_a/r_m$  viennent de l'effet combiné de la taille de l'agglomérat  $r_a$  sur leur nombre par unité de volume du filtre et sur le nombre de Mason  $Ma_f \propto r_a$ . En choisissant le rapport  $r_a/r_m \approx 5$  on arrive à superposer la courbe théorique corrigée (31) (courbe bleue) avec les trois points expérimentaux obtenus pour un champ magnétique  $H_0=16$  kA/m. On constate que la théorie corrigée est capable de prédire un comportement correct de l'efficacité du filtre en fonction du nombre de Mason pour des champs magnétiques  $H_0$  (ou plutôt les valeurs de paramètre  $\alpha$ ) suffisamment petits de manière à éviter la séparation de phase dans la suspension de nanoclusters. Soulignons que les explications données sur les écarts entre la théorie et l'expérience ne sont que des hypothèses qu'il conviendrait d'étudier dans l'avenir.

## 4. CONCLUSIONS

Nous avons étudié le captage des nanoclusters magnétiques par un milieu poreux magnétique. Nous avons réalisé un écoulement de filtration de la suspension des nanoclusters à travers un empilement dense de microparticules aimantées en présence d'un champ magnétique externe. Nous avons mesuré l'évolution de la concentration des nanoclusters dans un circuit de filtration au cours du temps.

Le but de cette étude était d'établir les mécanismes microscopiques régissant le captage des nanoclusters par le milieu poreux.

1. Dans les expériences en circuit de filtration fermé, la concentration  $\phi$  des nanoclusters diminue progressivement au cours du temps  $t$  à cause du captage des nanoclusters par les microparticules constituant le filtre en présence d'un champ magnétique. Un modèle théorique basé sur l'équation de filtration classique permet de prédire correctement la forme des courbes  $\phi(t)$  en faisant intervenir deux paramètres phénoménologiques : l'efficacité de captage du filtre  $\Lambda$  et la capacité maximale de rétention  $\sigma_m$ .

2. L'un des mécanismes régissant le captage des nanoclusters par un milieu poreux est lié à la compétition entre les forces hydrodynamiques et magnétiques exercées sur les nanoclusters. Ce mécanisme est décrit par le rapport de ces deux forces - nombre de Mason  $Ma_f = Ma_n(r_m / r_n)$ , avec  $r_m$  et  $r_n$  étant les rayons de la microparticule et du nanocluster. Un mécanisme supplémentaire peut être associé à la séparation de phase au sein de la suspension

dans une certaine plage de paramètre d'interaction dipolaire  $\alpha$  et de concentration en nanoclusters définie sur le diagramme de phase  $\alpha$ - $\Phi_0$  [cf. Figure III-31]. Cette séparation de phase conduit à l'apparition d'agrégats qui sont attirés plus fortement par les microparticules du filtre par rapport aux nanoclusters isolés.

3. Nous avons établi expérimentalement et théoriquement que le captage des nanoclusters est entièrement régi par le nombre de Mason  $Ma_f$  dans la plage :  $2.10^3 < Ma_f < 4.10^4$ ,  $\phi \leq 0,0016\%$  et pour  $\alpha \leq 5$ . L'efficacité du filtre  $\Lambda$  suit la loi de puissance  $\Lambda \propto Ma_f^{-0,8}$ . Dans la même plage du nombre de Mason, pour  $\phi = 0,0016\%$  et pour  $\alpha > 19$ , nous observons la séparation de phase au sein de la suspension. Elle conduit à une augmentation de l'efficacité de captage d'un ordre de grandeur par rapport à celle en absence de transition de phase.

4. Le modèle théorique basé sur l'analyse des trajectoires des nanoclusters autour d'une microparticule, un élément du filtre, permet de calculer la section efficace du captage et d'en déduire l'efficacité de captage du filtre entier  $\Lambda$ . Ce modèle prédit correctement le comportement en  $Ma_f^{-0,8}$  dans la plage :  $2.10^3 < Ma_f < 4.10^4$  et pour  $\alpha \leq 5$ . Cependant, le modèle ne prend pas en compte l'éventuelle agrégation des nanoclusters à  $\alpha > 19$  et n'explique pas le comportement à faibles nombre de Mason. Les expériences montrent que le captage est indépendant du nombre de Mason et est entièrement régi par le paramètre  $\alpha$  dans la plage des paramètres expérimentaux :  $5 < Ma_f < 60$ ,  $5 < \alpha < 20$  et  $\phi = 0,32\%$ . A l'heure actuelle nous n'avons pas une interprétation claire de ce comportement. Cependant, cette plage de faibles nombres de Mason ne présente pas un grand intérêt pratique pour la filtration magnétique.

## REFERENCES

- Friedlaender, F.J., Gerber, R., Kurz, W. et Birss, R.R.** Particles motion near and capture on single sheres in HGMS. IEEE Transactions on Magnetics, 17 (6), 2804-2806 (1981)
- Happel, J. and H. Brenner, H.** Low Reynolds number hydrodynamics, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague (1983)
- Herzig, J. P., Leclerc, D. M., et Le. Goff, P.** Flow of Suspensions through Porous Media—Application to Deep Filtration, Industrial and Engineering Chemistry, **62** (5), 8–35 (1970)
- Ornatski, N. V, Sergeev, E.V et Shekhtman, Y.M.** Investigations of the Process of Clogging of Sands. University of Moscow (1955)
- Tien, C. and Ramarao, B. V.** Granular Filtration of Aerosols and Hydrosols. Elsevier Science & Technology Books, New York (2007)
- Zubarev, A.Y and Ivanov, A.O.** Kinetics of a magnetic fluid phase separation induced by an external magnetic field, Physical Review E, **55** (6), 7192-7202 (1997)



# CHAPITRE V

## RESULTATS PRELIMINAIRES DE L'ADSORPTION DU NICKEL SUR DES NANOPARTICULES D'OXYDE DE FER

Liste des symboles .....	188
1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL .....	189
1.1. Description de la solution de nickel .....	189
1.2. Description de la suspension de particules .....	190
1.3. Mode opératoire.....	191
1.4. Détermination de la concentration en ions nickel .....	192
1.4.1. Spectrophotométrie UV-visible.....	192
1.4.1.1. Principe de fonctionnement.....	192
1.4.1.2. Préparation des échantillons.....	193
1.4.2. Spectrométrie de masse par torche à plasma (ICP-MS).....	194
2. THEORIE DE LANGMUIR DE L'ADSORPTION .....	194
3. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	196
3.1. Tests d'adsorption pour différentes concentrations de nickel à pH constant .....	196
3.1.1. Isotherme d'adsorption à pH=6,8 et à pH=7,2.....	196
3.1.2. Taux de sorption en fonction de la concentration initiale en nanoclusters .....	200
3.2. Tests d'adsorption à différents pH.....	202
3.2.1. Résultats expérimentaux .....	202
3.2.2. Dosage de l'oléate de sodium par l'acide nitrique .....	203
4. CONCLUSIONS.....	206
REFERENCES.....	208

## Liste des symboles

$A$	absorbance de l'échantillon
$A^*$	absorbance des molécules du solvant
$C$	concentration molaire
$C_{ads}$	concentration molaire des ions $Ni^{2+}$ adsorbé
$C_{ads,max}$	concentration molaire maximale des ions $Ni^{2+}$ adsorbé
$C_{m,n}$	concentration massique des nanoclusters
$C_{m,tot}$	concentration massique totale des ions nickel
$C_{oléate\ adsorbé}$	concentration molaire des ions oléate adsorbé
$C_{oléate\ libre}$	concentration molaire des ions oléate en solution
$C_{sol}$	concentration molaire des ions $Ni^{2+}$ en solution
$C_{tot}$	concentration molaire totale des ions nickel
$I$	intensité du rayonnement transmis
$I_0$	intensité du rayonnement incident
$k_{ads}$	constante d'adsorption
$l$	largeur de la cuve
$s$	aire d'une molécule d'oléate
$V_{HNO_3}$	volume d'acide nitrique ajouté
$\alpha$	taux de dissociation
$\varepsilon$	coefficient d'extinction molaire
$\lambda$	longueur d'onde
$\Theta$	taux de sorption

Dans les deux chapitres précédents on a étudié en détail le captage de nanoclusters magnétiques par une seule microparticule aimantée et par plusieurs microparticules aimantées formant un milieu poreux (empilement de sphères). Une telle capture des nanoclusters par des microparticules peut être utilisée afin d'extraire un polluant présent dans l'eau en l'adsorbant à la surface des nanoclusters. Ces nanoclusters sont ensuite séparés de l'eau à l'aide des microparticules sous l'effet d'un champ magnétique. Dans ce chapitre nous ferons une étude préliminaire sur l'adsorption d'un polluant inorganique sur les nanoclusters recouverts d'une double couche de surfactant oléique. Le polluant inorganique ciblé est un ion métallique : ion nickel  $\text{Ni}^{2+}$ . Celui-ci de part sa toxicité a un effet cancérigène, la directive du Parlement Européen et du Conseil de Décembre 2008 préconise une concentration maximale admissible de nickel ou de ses composés de 20  $\mu\text{g/L}$  pour les eaux potables.

Dans une première partie (Section 1) nous présenterons le protocole expérimental pour faire les tests d'adsorption ainsi que les appareils permettant la mesure de la concentration de polluants adsorbés sur les nanoparticules. La mesure se fait de façon indirecte, la quantité de polluants restant en solution aqueuse est déterminée par spectrophotométrie UV/visible ou par spectrométrie de masse à torche plasma (ICP-MS) en fonction de la gamme de concentrations à mesurer.

La deuxième partie (Section 2) portera sur le mécanisme d'adsorption, avec la présentation du modèle de Langmuir. Puis la troisième partie (Section 3) présentera les résultats obtenus. L'adsorption du polluant sera étudiée en fonction de la concentration initiale en polluant ainsi qu'en fonction du pH. Les résultats expérimentaux seront ajustés par l'isotherme de Langmuir pour obtenir la capacité maximale d'adsorption des particules.

## **1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL**

Afin d'étudier l'adsorption des ions nickel, choisis comme polluant, sur des nanoclusters d'oxyde de fer recouverts d'une double couche de surfactant, nous mélangeons une solution contenant des ions nickel et une suspension composée de ces nanoclusters.

### **1.1. Description de la solution de nickel**

Une poudre de chlorure de Nickel  $\text{NiCl}_2$  est dissoute sous forme d'ions nickel  $\text{Ni}^{2+}$  et d'ions chlorure  $\text{Cl}^-$  dans une quantité appropriée d'eau distillée MilliQ pour obtenir

différentes concentrations molaires en ions  $\text{Ni}^{2+}$ , comprises dans la plage  $2.10^{-6} \text{ mol/L} < C_{\text{tot}} < 4.10^{-4} \text{ mol/L}$ . Le volume de chaque solution préparée est de 10mL.

## 1.2. Description de la suspension de particules

La suspension de nanoclusters est obtenue par dilution du ferrofluide 3 avec de l'eau distillée MilliQ jusqu'à une concentration de 0,1 g/L. La synthèse et la caractérisation du ferrofluide sont décrites en détail dans le Chapitre 2 [cf. Section II.1]. Rappelons qu'il s'agit d'un ferrofluide dont le surfactant non-adsorbé a été enlevé de la suspension après le recouvrement des nanoparticules par la première couche. Le ferrofluide est composé de nanoparticules agrégées sous forme de nanoclusters de diamètre moyen de 35 nm. Les nanoclusters sont recouverts d'une double couche de tensio-actif. La première couche greffée chimiquement est constituée d'acide oléique  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$  et la deuxième couche greffée physiquement est faite d'oléate d'ammonium  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NO}_2$ .

La dilution de ce ferrofluide pourrait provoquer une désorption partielle de la deuxième couche de tensioactif ce qui pourrait déstabiliser les nanoclusters d'une part et d'autre part considérablement affecter les résultats de mesure d'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur les nanoclusters. Lorsqu'on dilue le ferrofluide synthétisé en rajoutant progressivement de l'eau distillée, les molécules d'oléate peuvent progressivement se désorber de la deuxième couche et aller dans la solution pour maintenir l'équilibre thermodynamique avec l'oléate libre et non adsorbé. Une dilution trop importante peut donc détériorer la deuxième couche (ou même la faire disparaître) et, par conséquent, déstabiliser les nanoclusters. Dans nos expériences, nous n'avons pas remarqué un changement dans la stabilité des nanoclusters lors de la dilution du ferrofluide jusqu'à la concentration de 0,1 g/L en particules. On suppose que, malgré une éventuelle désorption, le taux de recouvrement de la deuxième couche est suffisant pour assurer la stabilité des nanoclusters. Il est par contre important de s'assurer de l'absence de micelles dans la solution diluée de nanoclusters. Ces micelles pourraient rester dans la solution si la concentration totale d'oléate non adsorbé ne descendait pas jusqu'à la concentration micellaire critique (CMC) lors de la dilution du ferrofluide.

Pour cela, une mesure de la concentration en oléate d'ammonium dans la solution est nécessaire. Cette mesure est faite de la manière suivante.

Le ferrofluide synthétisé est dilué à une concentration en particules de 0,1 g/L (concentration utilisée dans les expériences). Afin de faire sédimenter les particules, la suspension est centrifugée à 16000 tours par minute pendant une demi-heure puis le

surnageant est récupéré. En supposant que les micelles ne forment pas de gros agrégats, vue leur faible taille (de l'ordre d'un nanomètre, c.f. Evans and Wennerström, 1999), les forces centrifuges de la centrifugeuse ne sont pas suffisantes pour leur séparation, elles devraient donc préserver leur distribution homogène au sein du surnageant après la centrifugation.

L'analyse du surnageant est faite avec un appareil Total Organic Carbon Analyzer de la marque Shimadzu (TOC V<sub>CSH/CSN</sub>). Il permet de mesurer la quantité de carbone organique total (TOC) présente dans l'échantillon et ainsi de connaître la concentration en oléate d'ammonium correspondante. Celle-ci est mesurée et est égale à  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mol/L, cette valeur correspond à la concentration micellaire critique estimée de  $1$  à  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/L pour l'oléate d'ammonium (Dixit and Biswas, 1969). Cette mesure permet de supposer l'absence de micelles d'oléate d'ammonium dans la solution diluée de nanoclusters (à la concentration en nanoclusters de 0.1g/L) puisque la concentration en tensio-actif dans la solution correspond environ à la concentration micellaire critique.

### 1.3. Mode opératoire

La solution de nickel de volume 10 mL et de concentration molaire donnée est mélangée avec la suspension de nanoclusters de volume 10 mL dans un pot fermé. Le volume total du mélange est ainsi 20mL, la concentration de nanoclusters est fixée à 0,1 g/L pour toutes les expériences et la concentration molaire des ions de  $\text{Ni}^{2+}$  varie dans la plage  $1 \cdot 10^{-6} < C_{\text{tot}} < 2 \cdot 10^{-4}$  mol/L. Afin de construire une isotherme d'adsorption de  $\text{Ni}^{2+}$ , le pH du mélange est maintenu constant pour toutes les concentrations de nickel, soit par l'ajout d'une solution d'acide chlorhydrique HCl à  $10^{-2}$  mol/L (pour diminuer le pH), soit par l'ajout d'une solution de soude NaOH à  $10^{-2}$  mol/L (pour augmenter le pH). Une fois les deux solutions mises en contact, le mélange est agité sur un banc à agitation à une fréquence de 125 allers-retours par minute et avec une amplitude de déplacement de 2,5 cm. La durée d'agitation est fixée à 45 heures, ce qui correspond au temps le plus long au bout duquel le pH du mélange ne varie plus, signifiant que l'équilibre thermodynamique a été atteint. En effet, le pH des échantillons est mesuré régulièrement et ré-ajusté par l'ajout d'acide chlorhydrique ou de soude jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de variation. Les mélanges sont ensuite centrifugés à 16000 tours par minute pendant 30 minutes pour séparer les nanoclusters d'oxyde de fer sur lesquelles les ions nickel sont adsorbés du surnageant. La mesure de la concentration en ions est une mesure indirecte, celle-ci se fait sur le surnageant, c'est à dire sur la solution qui contient les ions non adsorbés sur les nanoclusters. Deux méthodes sont utilisées et dépendent de la gamme de

concentrations à mesurer, la spectrométrie de masse (spectrométrie par torche plasma ICP-MS) pour les faibles concentrations de polluants et la spectrophotométrie UV-visible pour des concentrations plus importantes. Ces deux appareils ainsi que la préparation des échantillons sont décrits dans la section suivante.

## 1.4. Détermination de la concentration en ions nickel

### 1.4.1. Spectrophotométrie UV-visible

#### 1.4.1.1. Principe de fonctionnement

Ce dispositif est utilisé pour déterminer la concentration d'espèces dissoutes capables d'absorber des photons provenant de rayonnement électromagnétique du spectre visible et ultraviolet de longueur d'onde comprise entre 200 nm et 800 nm. Une source de lumière blanche émet un faisceau lumineux qui passe à travers un monochromateur pour sélectionner chaque longueur d'onde. Ce faisceau passe ensuite à travers la solution étudiée et est récolté par un photorécepteur. Le rayonnement est partiellement absorbé par la solution. De ce fait, l'intensité du rayonnement transmis  $I$  est plus faible que l'intensité du rayonnement incident  $I_0$ . L'appareil mesure l'absorbance  $A$  de la solution pour différentes longueurs d'onde  $\lambda$  définie comme :

$$A(\lambda) = -\log \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

Pour extraire l'effet de l'absorption du rayonnement par les molécules du solvant, l'appareil effectue une mesure sur un solvant pur et soustrait son absorbance  $A^*$  de celle de  $A$  de la solution contenant des espèces dissoutes. La différence des absorbances est reliée à la concentration molaire  $C$  des espèces dissoutes par la loi de Beer-Lambert, applicable pour des solutions diluées ( $C < 10^{-2}$  mol/L) pour lesquelles la diffusion multiple est négligeable :

$$\Delta A(\lambda) = A(\lambda) - A^*(\lambda) = \varepsilon(\lambda)lC \quad (2)$$

avec  $\varepsilon(\lambda)$  le coefficient d'extinction molaire pour une longueur d'onde donnée,  $l$  la longueur optique de l'échantillon égale approximativement à la largeur de la cuve.

Une fois les spectres d'absorbance  $\Delta A(\lambda)$  mesurés, nous vérifions que les pics d'absorbance des différents spectres apparaissent à la même longueur d'onde  $\lambda_{pic}$  et faisons tous les calculs de la concentration  $C$  pour cette valeur de longueur d'onde à l'aide de l'équation (2). Cette valeur de longueur d'onde correspond à la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale. La valeur numérique du pré-facteur  $\varepsilon(\lambda_{pic})l$  intervenant dans

cette équation est trouvée par un fit linéaire de la courbe d'étalonnage  $\Delta A(C)$  mesurée auparavant pour des concentrations  $C$  connues.

Cette courbe d'étalonnage est réalisée en mesurant l'absorbance de solutions de nickel préparées avec le surnageant du ferrofluide (celui-ci est obtenu par centrifugation du ferrofluide de concentration 0,1g/L). On utilise le surnageant pour s'affranchir d'une possible absorbance due à la présence d'oléate d'ammonium dans la solution.

Les mesures d'absorbance des solutions d'ions nickel (surnageants des ferrofluides dilués) ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Jenway 7310, dans la gamme de concentrations molaires  $5.10^{-5} \text{ mol/L} < C < 2.10^{-4} \text{ mol/L}$ .

#### 1.4.1.2. Préparation des échantillons

Les solutions d'ions nickel utilisées sont trop diluées et donnent un signal d'absorbance en dessous de la limite de détection de l'appareil. Pour quantifier la quantité d'ions dans la solution il est nécessaire d'utiliser un agent complexant qui va former avec l'ion nickel une espèce plus colorée. La mesure d'absorbance est précédée d'une réaction chimique avec une molécule complexante. Cette réaction doit être à la fois totale, rapide, reproductible et conduire à un nouveau composé stable en solution (Rouessac et al., 2009). On utilise une molécule complexante, la diméthylglyoxime. L'ion nickel et la diméthylglyoxime forme un complexe de couleur rouge dont l'intensité de couleur est proportionnelle à la concentration de nickel en solution.

Le protocole de complexation du nickel par diméthylglyoxime (Charlot, 1966) fait intervenir trois réactifs :

- le mélange de 2.5%w de poudre de diméthylglyoxime avec une solution de soude NaOH à 1 mol/L
- la solution de soude NaOH à 10 mol/L
- la solution aqueuse de persulfate d'ammonium à 10%w.

La solution d'ions nickel de concentration inconnue est mélangée avec une solution d'acide chlorhydrique HCl (37%) de façon à obtenir une concentration molaire finale en HCl de 0,5 mol/L. 15 mL de cette solution sont mélangés à 2mL de la solution de diméthylglyoxime puis à 1 mL de soude à 10 mol/L et à 0,3 mL de persulfate d'ammonium à 10%w. Après 10 minutes d'attente on rajoute 6,7 mL d'eau distillée MilliQ. Le mélange résultant possède une absorbance bien plus élevée que la solution de nickel pur et est analysé en utilisant le spectrophotomètre à la longueur d'onde  $\lambda=460 \text{ nm}$ .

#### **1.4.2. Spectrométrie de masse par torche à plasma (ICP-MS)**

La spectrométrie de masse par torche à plasma (Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) permet la quantification des éléments constituant un échantillon en fonction de leur masse. L'analyse des échantillons se fait en quatre étapes : nébulisation, ionisation, séparation en masse et détection. L'échantillon est introduit dans une chambre dans laquelle le nébuliseur transforme l'échantillon en microgouttelettes à l'aide d'argon. Puis il passe à travers une torche plasma à très haute température qui vaporise et ionise les éléments. La quantification de chaque élément est faite avec le spectromètre de masse. Cette technique permet de mesurer de faibles concentrations de l'ordre  $10^{-9}$  g/g.

Les mesures de la concentration de ions nickel dans le surnageant des ferrofluides sont effectuées à l'aide du spectromètre Perkin Elmer, Elan DRCII dans la gamme de concentrations molaires  $1.10^{-6}$  mol/L < C <  $5.10^{-5}$  mol/L. Les échantillons à mesurer sont acidifiés avec de l'acide nitrique à 1% w.

Avant de décrire les résultats expérimentaux sur l'adsorption de  $\text{Ni}^{2+}$ , on fera une courte description de physique générale sur le phénomène d'adsorption.

## **2. THEORIE DE LANGMUIR DE L'ADSORPTION**

Historiquement, la théorie de l'adsorption a été développée pour décrire l'adsorption de gaz parfaits sur des surfaces solides. Par la suite, cette même théorie a été appliquée avec des petites modifications à l'adsorption des espèces constituant des solutions liquides diluées, dites solutions idéales. La physique de l'adsorption étant similaire dans ces deux cas, on décrira d'abord l'adsorption des gaz parfaits et puis on généralisera le résultat pour les solutions diluées. Lorsqu'un gaz est mis en contact avec une surface solide, il commence à s'adsorber si les interactions entre les molécules du gaz et les atomes de la surface sont suffisamment fortes devant l'agitation thermique. Dans ce cas, les molécules du gaz sont retenues par les atomes superficiels et se concentrent à la surface du solide appelé adsorbant. La substance adsorbée est nommée adsorbat. Il existe deux types d'adsorption : l'adsorption chimique et l'adsorption physique. L'adsorption chimique se fait de manière réversible, les molécules sont liées chimiquement au solide par la création d'une liaison chimique qui dépend fortement de la nature chimique de l'adsorbat. L'adsorption physique se fait elle aussi de manière réversible, les molécules sont faiblement liées à l'adsorbant par des forces intermoléculaires d'attraction (forces de van der Waals ou forces électrostatiques).

L'isotherme d'adsorption d'un gaz représente la concentration surfacique de molécules adsorbées en fonction de la pression du gaz, à température fixe. Les valeurs de pression sont comprises entre une pression nulle et la pression de vapeur saturante des molécules de gaz (pression pour laquelle la phase gazeuse est en équilibre avec sa phase liquide ou solide).

Dans le cas d'une solution liquide, l'adsorption des solutés sur une surface solide est régie par la concentration en solution des solutés.

Il existe plusieurs types d'isothermes dont l'isotherme de Langmuir qui décrit l'adsorption dans les cas simples. Nous avons choisi l'isotherme de Langmuir car celle-ci prédit de façon correcte les isothermes d'adsorption expérimentales.

Ce modèle émet plusieurs hypothèses :

- le nombre de sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant est fixe
- une seule molécule d'adsorbat par site d'adsorption, d'où la surface de l'adsorbant est recouverte au maximum par une seule couche d'adsorbats
- la réaction d'adsorption est réversible
- la surface de l'adsorbant est énergétiquement homogène signifiant que toutes les sites d'adsorption sont équivalents et repartis de façon homogène sur la surface
- aucune interaction entre les molécules adsorbées

La réaction d'adsorption est définie par l'équation suivante :



avec  $S$  désignant les sites de surface de l'adsorbant,  $L$  les solutés en solution et  $SL$  les espèces adsorbées sur la surface. L'isotherme de Langmuir correspondant à la réaction (3) est décrite par l'équation suivante :

$$C_{ads} = C_{ads,max} \frac{k_{ads} C_{sol}}{1 + k_{ads} C_{sol}} \quad (4)$$

où  $C_{ads} = [SL]/m_{adsorbant}$  est la concentration de l'adsorbat par masse  $m_{adsorbant}$  d'adsorbant,  $C_{ads,max} = ([S] + [SL])/m_{adsorbant}$  est la capacité maximale d'adsorption de l'adsorbant,  $C_{sol} = [L]$  la concentration massique de soluté non adsorbés (en g/L) et  $k_{ads}$  la constante d'adsorption,

mesuré en L/g. La constante d'adsorption mesure l'enthalpie libre  $\Delta G_{ads}$  d'adsorption et caractérise donc l'intensité des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle a pour expression :

$$\ln(K_{ads}) = -\frac{\Delta G_{ads}}{RT} > 0 \quad (5)$$

Avec  $R \approx 8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , la constante des gaz parfait,  $K_{ads} = k_{ads}\mu$ , la constante d'adsorption exprimée en L/mol, sous l'hypothèse que le potentiel chimique standard de l'adsorbant en solution est défini pour une concentration standard égale à 1 mol/L et avec  $\mu$ , la masse molaire de l'adsorbat (en g/mol).

Dans nos expériences, la capacité maximale d'adsorption et la constante d'adsorption sont deux paramètres obtenus par l'ajustement de l'isotherme d'adsorption expérimentale avec celle de Langmuir.

### 3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les tests d'adsorption sont réalisés suivant le protocole opératoire décrit dans la Section 1. Dans un premier temps, ils sont effectués à pH fixe et pour diverses concentrations en nickel et pour une seule concentration d'adsorbant (nanoclusters d'oxyde de fer). Deux valeurs de pH sont utilisées pour voir l'effet de celui-ci sur les isothermes d'adsorption. Dans un second temps, on fait varier le pH à des concentrations fixes de nickel et d'adsorbant.

#### 3.1. Tests d'adsorption pour différentes concentrations de nickel à pH constant

##### 3.1.1. Isotherme d'adsorption à pH=6,8 et à pH=7,2

Les concentrations molaires en ions nickel rajoutés dans la suspension varient de  $C_{tot}=1.10^{-6} \text{ mol/L}$  à  $2.10^{-4} \text{ mol/L}$ , ce qui correspond à des concentrations massiques  $C_{m,tot}=5,87.10^{-5} \text{ g/L}$  à  $1,17.10^{-2} \text{ g/L}$ . La suspension de nanoclusters est diluée à une concentration massique de 0,1 g/L en nanoclusters.

La concentration des ions nickel  $C_{sol}$  restant en solution à l'équilibre est directement obtenue par la mesure de la concentration des ions présents dans le surnageant après centrifugation. La concentration des ions nickel  $C_{ads}$  adsorbés sur les nanoclusters est calculée comme la différence de la concentration totale  $C_{tot}$  de nickel initialement rajouté dans le

mélange et de la concentration  $C_{sol}$  de nickel restée en solution :  $C_{ads} = C_{tot} - C_{sol}$ . On suppose que la différence de concentration correspond à la concentration de nickel se trouvant sur les nanoclusters.

Il est important de remarquer ici que, dans notre système particulier, les ions de nickel peuvent être captés non seulement par les molécules d'oléate d'ammonium présentes sur la surface des nanoclusters mais aussi par l'oléate libre et non-micellisé présent dans la solution à la concentration initiale égale à la concentration micellaire critique CMC. La compétition entre les deux cas sera discutée en détail dans la Section 4 où le scénario possible d'adsorption est proposé.

Pour les concentrations molaires  $C_{tot}$  en nickel comprises entre  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l et  $2 \cdot 10^{-4}$  mol/l les surnageants des échantillons (solutions récupérées après centrifugation contenant les ions nickel non adsorbés sur les particules) sont analysés, après complexation par la diméthylglyoxime, par spectrophotométrie UV/visible. Pour des concentrations  $C_{tot}$  plus faibles, inférieures à  $1 \cdot 10^{-5}$  mol/L, la quantité d'ions nickel est trop faible pour être détectée avec la diméthylglyoxime. Les ions restants en solution sont alors analysés par spectrométrie ICP-MS [Section 1].

L'isotherme d'adsorption montrant la masse de nickel adsorbé par unité de masse de nanoclusters  $C_{ads}$  à l'équilibre en fonction de la concentration de nickel restée en solution à l'équilibre  $C_{sol}$  est présentée sur la Figure 1 pour le pH=6,8 et pour le pH=7,2.

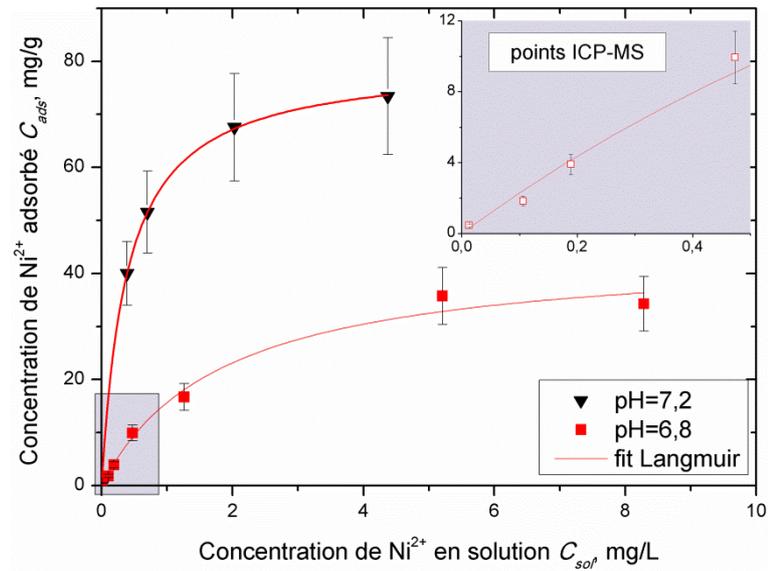


Figure 1: Isotherme d'adsorption des ions nickel  $Ni^{2+}$  sur des particules d'oxyde de fer recouvertes d'une double couche de surfactant pour un temps de contact de 45h à  $pH=6,8$ (carrés) et à  $pH=7,2$ (triangles) pour un temps de contact de 45h, ligne : fit de Langmuir. Le graphe inséré représente les résultats ICP-MS

Sur les courbes de la Figure 1 la quantité  $C_{ads}$  d'ions nickel adsorbé par gramme de particule augmente avec la quantité  $C_{sol}$  d'ions nickel présents en solution à l'équilibre puis tend à se stabiliser.

Pour le  $pH=6,8$ , on remarque qu'à partir d'une certaine concentration de nickel en solution la concentration adsorbée sur les nanoclusters reste constante, les ions nickel en solution ne peuvent plus être adsorbés par les nanoclusters, la capacité maximale d'adsorption des particules est atteinte. L'ordonnée à l'origine de l'asymptote horizontale de l'isotherme permet de connaître cette valeur. En faisant un fit avec l'isotherme de Langmuir [Eq (4)] il est possible d'estimer la capacité d'adsorption maximale des particules, celle-ci est d'environ  $C_{ads,max}=44 \text{ mg/g}_{nanoclusters}$ .

Dans le cas de l'isotherme à  $pH=7,2$ , la saturation n'est pas encore atteinte, cependant un fit des points expérimentaux avec l'isotherme de Langmuir permet d'estimer la capacité maximale d'adsorption des ions nickel. Celle-ci est de  $80 \text{ mg/g}_{nanoclusters}$ , soit environ deux fois plus importante que celle estimée à  $pH=6,8$ .

Une comparaison de nos résultats expérimentaux avec les résultats publiés révèle que nos nanoclusters d'oxyde de fer recouverts d'une double couche de surfactant peuvent capter environ 16 fois plus de nickel que des particules de magnétite nue pour lesquelles la capacité

maximale d'adsorption est de 4,5 mg/g (Wang et al., 2010). Ils captent également environ 4 fois plus de nickel que des nanoparticules d'oxyde de fer imprégnées de déchet de thé qui ont une capacité maximale de 22,4 mg/g (Panneerselvam et al., 2011).

A partir de la capacité maximale d'adsorption,  $C_{ads,max}$ , il est possible d'estimer la surface spécifique  $S_T$  d'adsorption:

$$S_T = \frac{C_{ads,max} (2s) N_A}{\mu_{Ni}} \quad (6)$$

où  $s \approx 38 \text{ \AA}^2$  représente l'aire occupée par une molécule d'acide oléique (Wooding et al., 1991),  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , le nombre d'Avogadro et  $\mu_{Ni} = 58,7 \text{ g/mol}$ , la masse molaire du nickel. Le facteur 2 devant  $s$  correspond à deux ions oléates nécessaires pour l'adsorption d'un ion nickel.

Pour un pH=6,8 la surface spécifique totale des particules est  $S_T \approx 340 \text{ m}^2/\text{g}$  et pour un pH de 7,2 celle-ci est estimée à  $620 \text{ m}^2/\text{g}$ . Cet écart de surface spécifique montre que la quantité d'ions oléates disponibles à la surface de la particule varie avec le pH. Les valeurs de la surface spécifique nous paraissent assez grandes pour des nanoparticules de diamètre de l'ordre de  $d_n = 10 \text{ nm}$ . Ce diamètre nous donne une surface spécifique  $S_T = 6 / (\rho_n d_n) \sim 120 \text{ m}^2$ , avec  $\rho_n \approx 5 \text{ g/cm}^3$ , la densité d'oxyde de fer. Actuellement, nous ne pouvons pas donner d'explication argumentée pour ces valeurs élevées de  $S_T$  sans avoir étudié (par exemple par la diffusion de neutrons) la structure du surfactant déposé sur les nanoparticules/nanoclusters. Nous supposons que les oléates pourraient former des hémi-micelles sur la surface, ce qui augmenterait leur nombre effectif ainsi que la surface spécifique d'adsorption. La formation d'hémi-micelles lors de l'adsorption de surfactants amphiphiles sur une surface hydrophobe a été mise en évidence par la microscopie à force atomique par Manne et al. (1994).

On remarque aussi que la pente de l'isotherme d'adsorption à pH=7,2 est plus raide que celle à pH=6,8, ce qui signifie qu'à un pH=7,2, la capacité maximale d'adsorption est atteinte pour une concentration de nickel  $C_{sol}$  en solution plus faible. Les constantes d'adsorption, qui affectent la pente de l'isotherme d'adsorption, ont aussi été trouvées par ajustement des isothermes expérimentales par la loi de Langmuir [Eq (4)]. Elles sont égales à  $k_{ads} = 2,56 \text{ L/mg}$  (ou  $K_{ads} = k_{ads} \cdot \mu_{Ni} = 1,5 \cdot 10^5 \text{ L/mol}$ ) pour le pH=7,2 et à  $5,44 \cdot 10^{-1} \text{ L/mg}$  (ou  $K_{ads} = 3,2 \cdot 10^4 \text{ L/mol}$ ) pour le pH=6,8. Rappelons que la constante d'adsorption  $k_{ads}$  mesure l'enthalpie libre d'adsorption. En utilisant l'équation 5 nous trouvons les valeurs suivantes pour l'enthalpie libre d'adsorption :  $|\Delta G_{ads}| \approx 30 \text{ kJ/mol}$  à pH=7,2 et  $|\Delta G_{ads}| \approx 26 \text{ kJ/mol}$  à pH=6,8 en supposant que le potentiel chimique standard des ions nickel libres en solution est déterminé

pour une concentration égale à 1 mol/L (dans le modèle de Langmuir le potentiel chimique standard des ions adsorbés est indépendant des unités de la concentration). Ces valeurs correspondent à l'enthalpie libre d'adsorption d'un ion nickel de l'ordre de  $(10-12)k_B T$ . Cette valeur est relativement faible. Elle correspond probablement à l'interaction électrostatique entre les ions nickel et la surface chargée des nanoclusters plutôt qu'à la complexation chimique entre les ions nickel et les ions oléates.

Notons finalement que lors de l'adsorption du nickel, les oléates libres présents dans le surnageant peuvent entrer en compétition avec les oléates présents sur la surface des nanoclusters. La concentration d'oléate libre dans le surnageant a été déduite des mesures de carbone organique total. Elle est égale à  $C_{oléate\ libre} = 1,5 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Cette valeur est proche de la concentration micellaire critique CMC de l'oléate d'ammonium (Dixit and Biswas, 1969), ce qui prouve l'absence de micelles dans la suspension de nanoclusters. Cette concentration correspond à la concentration molaire des sites d'adsorption potentiels égale à  $C_{sites} = C_{oléate\ libre} / 2 = 7,5 \cdot 10^{-4}$  mol/L. La concentration massique maximale de nickel adsorbé  $C_{ads,max} = 80$  mg/g à pH=7,2 correspond à la concentration molaire  $C_{Ni,max} = 1,36 \cdot 10^{-4}$  mol/L. Cette concentration au palier de l'isotherme d'adsorption devrait correspondre à la concentration  $C_{sites}$  des sites d'adsorption. Cependant la concentration  $C_{Ni,max}$  s'avère être nettement inférieure à la concentration  $C_{sites}$ . Ceci peut être une indication du fait que les ions nickel préfèrent s'associer à l'oléate sur la surface des nanoclusters plutôt qu'aux ions libres. Nous n'avons pas actuellement d'explication claire pour cette « préférence ». Nous supposons que l'adsorption sur les ions oléates immobilisés à la surface est énergétiquement plus favorable.

### 3.1.2. Taux de sorption en fonction de la concentration initiale en nanoclusters

L'isotherme d'adsorption nous renseigne sur la capacité maximale d'adsorption des particules. Mais afin de savoir si la plupart des ions nickel présents dans la solution ont été adsorbés sur les nanoclusters, il faut étudier le taux de sorption qui est le rapport de la concentration des ions nickel adsorbés sur la concentration totale des ions nickel:

$$\Theta = \frac{C_{ads}}{C_{tot}} = \frac{C_{ads}}{C_{ads} + C_{sol}} \quad (7)$$

La Figure 2 représente le taux de sorption en fonction de la concentration totale de nickel. Pour un pH de 6,8 et pour des faibles concentrations en ion nickel ( $C_{tot} \leq 2,5 \cdot 10^{-5}$  mol/L)

le pourcentage de sorption est proche de 80%. Lorsque la concentration en nickel augmente, le pourcentage de sorption diminue car avec l'augmentation du nombre d'ions nickel, le nombre d'oléates disponibles à la surface de la particule diminue. L'adsorption se fait plus difficilement. Pour les deux derniers échantillons ( $C_{tot}=1,5.10^{-4}$  et  $2.10^{-4}$  mol/L) on observe expérimentalement une précipitation des particules. Pour une concentration élevée de solution de nickel, la force ionique augmente et peut écranter la double couche électrique des nanoclusters, ce qui diminue leur stabilité colloïdale. Les ions oléates présents à la surface de la particule devraient tous être occupés et les ions nickel présents dans la solution ne peuvent plus être adsorbés et restent dans la solution. Ceci correspond bien au plateau de l'isotherme d'adsorption (cf. deux derniers points sur la Figure 1 à pH=6,8).

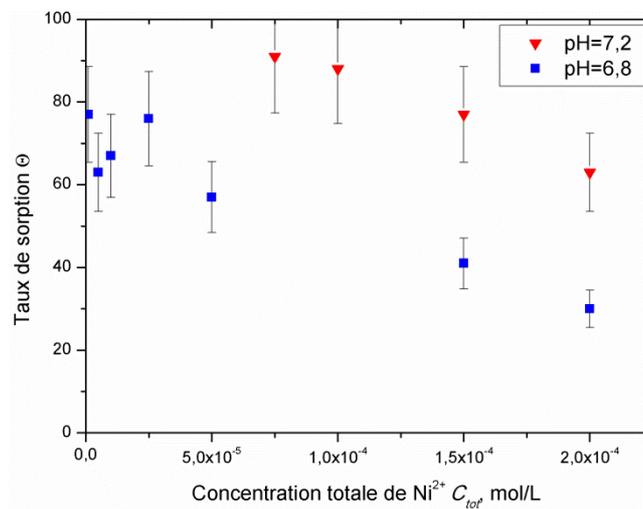


Figure 2 : Taux de sorption  $\Theta$  du nickel en fonction de la concentration totale de nickel ajouté

Pour un pH de 7,2, les taux de sorption sont plus élevés et les concentrations en nickel adsorbés le sont également. Pour une concentration initiale en nickel de  $7,5.10^{-5}$  mol/L le pourcentage de sorption est de 90%, seulement 10% des ions nickel reste en solution. Puis lorsque la concentration initiale augmente le pourcentage de sorption diminue. Ainsi pour une concentration de  $2.10^{-4}$  mol/L, concentration en nickel la plus élevée lors des expériences, 60% des ions nickel sont adsorbés à pH=7,2 tandis qu'à pH=6,8 le pourcentage de sorption est de 30%, soit une quantité adsorbée deux fois inférieure.

Ce résultat nous incite à faire une étude plus approfondie de l'effet du pH sur le taux de sorption des ions nickel.

## 3.2. Tests d'adsorption à différents pH

Nous avons vu que l'adsorption des ions nickel sur les particules varie fortement entre un pH de 6,8 et un pH de 7,2. Nous allons maintenant préciser cette dépendance pour différentes valeurs du pH.

### 3.2.1. Résultats expérimentaux

Les tests d'adsorption sont faits pour une concentration de nickel constante et pour différents pH. Plusieurs échantillons sont préparés avec une concentration totale en nickel  $C_{tot}=1.10^{-4}$  mol/L et une concentration massique en nanoclusters de 0,1 g/L. Pour ces concentrations en nickel et en nanoclusters, les ions oléates présents à la surface de nanoclusters sont en quantité suffisante pour capter le nickel présent en solution. Le pH de chaque mélange est fixé et plusieurs échantillons sont préparés avec des pH compris entre 5,8 et 8,8 afin de réaliser l'adsorption aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique. Le pH minimal a été choisi proche du pH=6 pour éviter le risque d'une déstabilisation des particules en milieu trop acide. Le pH maximal est fixé à 8,8 pour éviter la précipitation du nickel sous forme d'hydroxyde de nickel. Pour une concentration donnée de  $1.10^{-4}$  mol/L le pH de précipitation du nickel est estimé à 8,5 environ. L'expérience réalisée à pH 8,8 doit donc être interprétée avec précaution. Les expériences sont réalisées sur des temps longs, soit une semaine. Cette durée est nécessaire pour que le pH puisse se stabiliser. Les surnageants obtenus après centrifugation sont analysés par spectrophotométrie UV/visible.

La Figure 3 représente le taux de sorption, calculé à partir de l'équation (7) en fonction du pH. Pour des pH acides l'adsorption est quasi nulle puis elle augmente jusqu'à atteindre un quasi-plateau correspondant à 90 % de sorption pour un  $pH \geq 7$ .

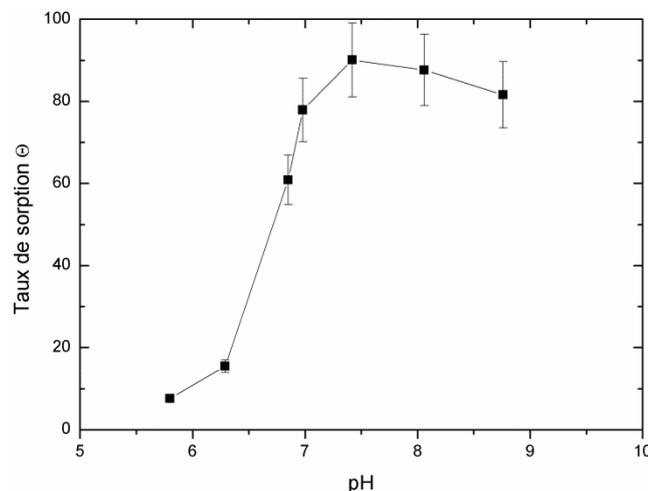


Figure 3: Taux de sorption  $\Theta$  en fonction du pH

La décroissance brutale du taux de sorption avec la diminution de pH peut être expliquée de la manière suivante. Pour diminuer le pH du mélange de la solution de nickel et de nanoclusters, on rajoute de l'acide chlorhydrique. Par cet ajout, les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  protonnent les groupes carboxyles  $-\text{COO}^-$  présents à la surface de la particule qui reprennent leur forme acide  $-\text{COOH}$ . Les ions nickel  $\text{Ni}^{2+}$  ne peuvent plus entrer en contact avec les groupes carboxyles car l'interaction entre  $-\text{COO}^-$  et le proton  $\text{H}_3\text{O}^+$  est considérablement plus forte qu'entre  $-\text{COO}^-$  et  $\text{Ni}^{2+}$ . L'équilibre thermodynamique impose ainsi une diminution du nombre d'ions oléate avec une diminution de pH, d'où un moins grand nombre d'ions nickel adsorbés. Pour un pH de 5,8, la quantité d'ions oléate est fortement réduite et le taux d'adsorption descend au-dessous de 10%.

Pour ajuster les pH basiques, on rajoute de la soude NaOH dans la solution. La concentration en protons dans la solution diminue avec l'augmentation du pH, les chaînes carboxyles  $\text{COO}^-$  présentent une charge négative. La quantité d'ions oléate croît et, par conséquent, le taux d'adsorption de nickel augmente aussi. A partir d'un pH de 7,5, la quantité d'ion oléate disponible est maximale et le pourcentage de sorption est proche de 90%.

Enfin, on observe sur la Figure 3 un saut de pH dans la plage  $6 < \text{pH} < 7,5$ . Afin d'expliquer ce saut de pH, on étudie la réaction de dissociation de l'acide oléique avec le dosage de l'oléate par un acide.

### **3.2.2. Dosage de l'oléate de sodium par l'acide nitrique**

Pour ce dosage, on utilise une solution d'oléate de sodium, plus facile à préparer que l'oléate d'ammonium. Cette substitution ne devrait pas changer considérablement le résultat car l'ion entrant en jeu dans la réaction de dissociation est le même.

La réaction avec l'acide nitrique fait passer l'oléate de sodium de sa forme basique  $\text{RCOO}^-$  à sa forme acide  $\text{RCOOH}$ . Le dosage est effectué en utilisant un titrateur G20 Compact Titrator de la marque Mettler Toledo. Le modèle de l'électrode est dGi115-Sc de même marque. L'appareil est étalonné en utilisant des solutions tampons de pH 4, 7 et 9,21. L'oléate de sodium  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Na}$  est préparé à une concentration de  $10^{-2}$  mol/L et une solution d'acide nitrique à 0,1 mol/L est ajoutée par volume de 0,150 mL toutes les 5 minutes, temps suffisant pour atteindre l'équilibre chimique.

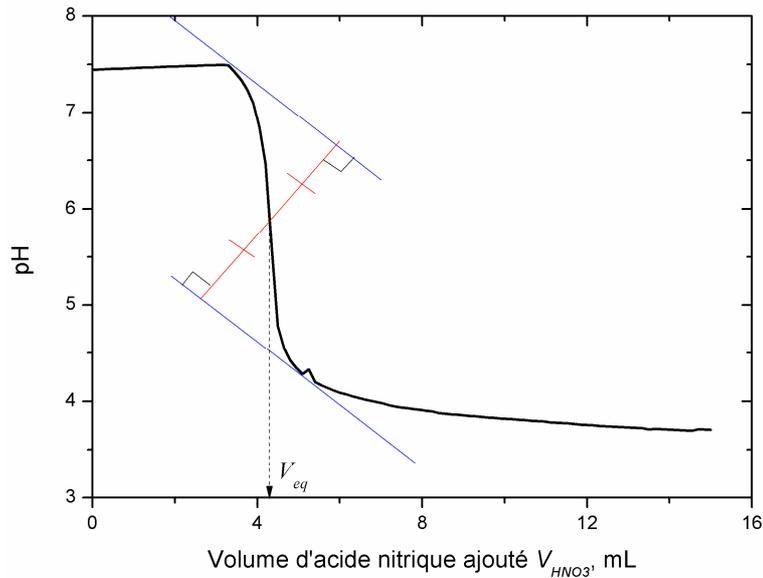


Figure 4: Dosage de l'oléate de sodium par la soude

La courbe du pH en fonction du volume  $V_{HNO_3}$ , d'acide nitrique ajouté est présentée sur la Figure 4. Elle a l'allure d'une courbe de dosage d'une base faible par un acide fort. Elle montre un saut de pH qui correspond à la protonation de l'ion oléate lorsque le pH diminue.

On observe une variation très lente du pH à  $V_{HNO_3} < 3,75$  mL puis une brutale diminution du pH aux alentours de  $V_{HNO_3} = 4,5$  mL. Lors de cette chute, le pH passe de 7,5 à 4 alors que le volume d'acide nitrique ajouté passe de 3,75 à 6,45 mL. Puis, à partir de  $V_{HNO_3} = 6,45$  mL une faible diminution du pH est observée. Le premier plateau de la courbe indique un excès de base avec un pH de 7,5. Pour ce plateau, il y a beaucoup d'ions  $OH^-$  dans la solution et peu d'ions  $H_3O^+$ , le tensio-actif est sous sa forme basique et la majeure partie des ions en solution sont des ions carboxylates  $RCOO^-$ . Le volume moyen du saut de pH,  $V_{HNO_3} = 4,3$  mL, correspond au volume à l'équivalence. Ce volume correspond au point pour lequel la quantité d'acide nitrique ajouté lors du dosage est égale à la quantité d'oléate initiale. En ce point, tout l'oléate est transformé en acide oléique. Les ions oléates  $RCOO^-$  sont protonés et le tensio-actif est sous sa forme acide  $RCOOH$ . A partir de ce volume à l'équivalence on en déduit le  $pK_a$  du couple oléate/acide oléique qui correspond au pH pour lequel le volume d'acide nitrique ajouté est deux fois plus faible que le volume d'acide nitrique ajouté à l'équivalence. Le deuxième quasi plateau de la courbe montre un excès d'acide avec un pH de 3,75. Les protons  $H_3O^+$  sont en grande quantité dans la solution, l'acide oléique reste sous sa forme carboxyle  $RCOOH$ .

A partir de la courbe de dosage il est possible de tracer le taux de dissociation (rapport de la quantité de soluté dissocié sur la quantité initiale) en fonction du pH. Cette courbe nous renseigne sur la valeur du pH pour laquelle l'acide oléique est totalement sous la forme d'ions oléate.

La réaction de dissociation d'un acide oléique et le taux de dissociation sont donnés par les équations suivantes:



$$\alpha = \frac{n_{RCOO^-}}{n_{RCOO^-} + n_{RCOOH}} \quad (8b)$$

avec  $n_{RCOO^-}$  est le nombre de mole d'ions oléate à l'équilibre et  $n_{RCOOH}$  le nombre de moles d'acide oléique à l'équilibre. La somme de ces deux termes correspond au nombre de moles d'acide oléique correspondant au volume à l'équivalence pour lequel tout l'acide oléique est formé. En calculant le nombre de moles d'ions oléate en fonction du pH et le nombre de moles d'acide oléique à l'équivalence, on peut tracer le taux de dissociation en fonction du pH.

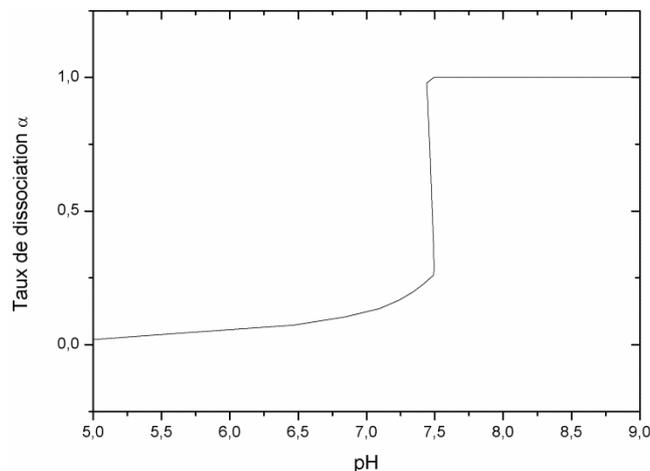


Figure 5: Courbe du taux de dissociation  $\alpha$  de l'acide oléique en fonction du pH

La réaction est totale, c'est à dire que l'acide oléique passe totalement sous sa forme basique lorsque le taux de dissociation est égal à 1. Sur la Figure 5 on voit que pour un pH supérieur à 7,5 le tensioactif est totalement sous sa forme basique, les sites d'adsorption se trouvent à la surface du nanocluster sous forme d'ions oléate  $RCOO^-$ . Ainsi, tous les sites d'adsorption sont disponibles pour adsorber les ions nickel, d'où un pourcentage de sorption relativement élevé (voir figure 2).

En dessous du  $\text{pH} \sim 7$ , les sites d'adsorption ne sont pas tous sous la forme  $\text{RCOO}^-$ . Une certaine quantité est sous la forme  $\text{RCOOH}$  ce qui explique le faible taux de sorption. En conclusion, la plage  $6 < \text{pH} < 7,5$  correspondant au saut du taux de sorption de la Figure 3 est assez cohérente avec la valeur critique  $\text{pH} \approx 7,5$  correspondant au saut du taux de dissociation de l'acide oléique de la Figure 5 et au  $\text{pK}_a$  du couple oléate/acide oléique.

## 4. CONCLUSIONS

Nous avons utilisé un ferrofluide aqueux, habituellement utilisé dans des applications techniques, pour les tests d'adsorption d'un polluant inorganique. Cette étude préliminaire a porté sur l'adsorption des ions nickel  $\text{Ni}^{2+}$  sur des nanoclusters d'oxyde de fer recouverts d'une double couche de surfactant d'acide oléique. Le but de cette étude était de déterminer la capacité maximale de sorption des nanoclusters ainsi que le mécanisme d'adsorption probable entrant en jeu.

Nous ne possédons pas encore toutes les informations permettant d'établir le scénario d'adsorption avec une grande certitude. Cependant nous avons un certain nombre d'éléments permettant de favoriser un mécanisme par rapport aux autres.

Cette étude nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

1. Les ions nickel  $\text{Ni}^{2+}$  s'adsorbent sur les ions oléates  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^-$  présents à la surface des nanoclusters. Ce comportement est en partie confirmé par la perte de stabilité colloïdale des nanoclusters lorsque la concentration en ions de nickel adsorbés s'approche du plateau de l'isotherme d'adsorption.

2. La loi d'adsorption de Langmuir, correspondant à la sorption en monocouche, décrit correctement les isothermes d'adsorption expérimentales. L'énergie libre d'adsorption, déterminée à partir des isothermes expérimentales, est de l'ordre de  $\Delta G_{ads} = 30 \text{ kJ/mol}$  (environ  $10k_B T$  pour un ion adsorbé). Cette valeur est relativement faible et, à notre avis, plutôt appropriée aux interactions électrostatiques qu'à la complexation purement chimique entre les ions oléates et nickel.

3. Le taux de sorption  $\Theta$  des ions nickel  $\text{Ni}^{2+}$  diminue avec le pH car ce sont plutôt les protons  $\text{H}_3\text{O}^+$  qui s'adsorbent sur les ions oléates. Dans la plage  $6 < \text{pH} < 7,5$  nous observons une augmentation brutale du taux de sorption à cause de la dissociation de l'acide oléique.

4. La capacité de sorption des nanoclusters est au moins égale à 80 mg/g pour des  $\text{pH} > 7,2$ . Cette capacité est d'environ quatre fois supérieure à celle de particule composite faite d'oxyde de fer et de déchets de thé. Nous arrivons à un taux de sorption proche de 90% à  $\text{pH} = 7,5$  pour la concentration massique en nanoparticules de 0,1 g/L et à la concentration totale en nickel de  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/L.

## REFERENCES

**Charlot, G.** Les méthodes de la chimie analytique : analyse quantitative minérale, 6<sup>o</sup> ed, Masson, Paris (1966)

**Dixit, S. G. and Biswas, A. K.** pH-Dependence of the flotation and adsorption properties of some beach sand minerals. Transactions Soc. Min Eng A IME, **244** (2), 173 (1969)

**Evans, D.F and Wennerstrom, H.** The colloidal domain where physics, chemistry, biology and technology meet. Wiley-VCH, New York (1999)

**Manne, S., Cleveland, J.P, Gaub, H.E., Stucky, G.G et Hansma, P.K.** Direct visualization of Surfactant Hemimicelles by Force Microscopy of the Electrical Double Layer, Langmuir, 10, 4409-4413 (1994)

**Panneerselvam, P., Morad, N. et Tan K. A.** Magnetic nanoparticle (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) impregnated onto tea waste for the removal of nickel (II) from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials **186** (1), 160-168 (2011)

**Paterson, J.G. et Salman, T.** Adsorption of sodium oleate on cupric and ferric hydroxides. Transactions of the IMM, **79**, 91 (1970)

**Rouessac, F., Rouessac, A., Cruché, D., Duverger-Arfulso, C. et Martel, A.** Analyse chimique : Méthodes et techniques instrumentales, 7<sup>ed.</sup>, Dunod (2009)

**Wang, X.S, Ren, J. J., Lu, H.J., Zhu, L., Liu, F., Zhang Q. Q et Xie J.** Removal of Ni(II) from Aqueous Solutions by Nanoscale Magnetite. Clean-Soil, Air, Water, **38** (12), 1131-1136 (2010)

**Wooding, A., Kilner, M. et Lambrick, D. B.** Studies of the Double Surfactant layer Stabilization of Water-Based Magnetic Fluids. Journal of Colloid and Interface Surface, **144** (1), 236-242 (1991)

## Conclusion générale

Ce travail a porté sur la compréhension des mécanismes de captage de nanoparticules magnétiques par des collecteurs isolés ou constituant un milieu poreux en présence de champ magnétique et d'un écoulement. Ces études sont susceptibles d'avoir une application potentielle dans les systèmes de purification de l'eau par assistance magnétique. Certains systèmes peuvent utiliser des nanoparticules magnétiques permettant le captage de polluants et pouvant être efficacement éliminés de l'eau par séparation magnétique. Nous avons aussi réalisé les premiers tests d'adsorption d'un polluant modèle (ion nickel  $\text{Ni}^{2+}$ ) sur la surface de nanoparticules constituant un ferrofluide aqueux classique, habituellement utilisé pour des applications industrielles.

Ces études nous ont permis de tirer les conclusions générales suivantes :

1. Le protocole classique de synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer par co-précipitation de sels de fer suivi de l'adsorption d'une double couche d'acide oléique permet d'obtenir des nanoclusters de nanoparticules magnétiques répondant aux critères suivants :

- (a) une bonne stabilité colloïdale dans un milieu à pH neutre ;
- (b) une réponse magnétique relativement forte pour assurer une bonne efficacité de leur séparation magnétique ;
- (c) une affinité suffisante avec le polluant inorganique ciblé (ion nickel  $\text{Ni}^{2+}$ ).

2. Les interactions magnétiques entre les nanoclusters synthétisés sont relativement fortes et peuvent induire une transition de phase du type "liquide/gaz" dans l'ensemble de nanoclusters en présence d'un champ magnétique externe. Cette transition de phase est entièrement régie par deux paramètres sans dimension : le paramètre d'interaction dipolaire  $\alpha$  (rapport de l'énergie magnétique sur l'énergie thermique) et la fraction volumique des nanoclusters  $\Phi$ . Nous avons observé en microscopie optique le processus de captage des nanoclusters magnétiques autour d'une microsphère isolée en présence d'un champ magnétique. Nous avons mis en évidence trois régimes de captage régis par les deux paramètres sans dimension ( $\alpha_0$  et  $\Phi_0$ ). Nous avons construit le diagramme de phase  $\alpha_0$ - $\Phi_0$

permettant de délimiter ces trois régimes de captage. Lors de l'augmentation progressive du paramètre d'interaction dipolaire  $\alpha$ , la transition de phase est d'abord induite au voisinage des pôles magnétiques de la microsphère (passage du premier au deuxième régime) puis dans tout le volume de la suspension (passage au troisième régime). Dans ce dernier régime, des agrégats allongés de nanoclusters de taille micrométrique apparaissent. Ainsi, cette séparation de phase permet d'augmenter considérablement l'efficacité de captage (Magnet et al., 2012).

3. Nous avons réalisé un écoulement de la suspension de nanoclusters autour d'une microsphère fixée entre les parois d'un canal microfluidique en présence d'un champ magnétique. Nous avons établi que le captage des nanoclusters est entièrement régi par deux paramètres sans dimension : le nombre de Mason  $Ma_n$  (rapport des forces hydrodynamiques sur les forces magnétiques) et la concentration en nanoclusters  $\Phi_0$ , dans la plage des paramètres  $Ma_n < 0,5$  ;  $0,08\% < \Phi_0 < 0,64\%$  et  $\alpha > 3$ . Les nanoclusters se condensent autour de la microsphère sous forme de nuages allongés dans la direction du champ appliqué. La taille de ces nuages diminue avec le nombre de Mason à cause de l'augmentation des forces hydrodynamiques. Elle augmente avec la concentration des nanoclusters grâce à l'augmentation du flux particulaire (Magnet al., submitted).

4. Afin que nos études soient applicables aux systèmes réels de séparation magnétique, nous avons étudié le captage des nanoclusters magnétiques par un milieu poreux magnétique constitué d'un empilement dense de microparticules aimantées. Dans les expériences en circuit de filtration fermé, la concentration  $\Phi$  des nanoclusters diminue progressivement au cours du temps à cause du captage des nanoclusters par les microparticules. L'un des mécanismes régissant le captage des nanoclusters par un milieu poreux est lié à la compétition entre les forces hydrodynamiques et magnétiques exercées sur les nanoclusters. Ce mécanisme est décrit par le rapport de ces deux forces - nombre de Mason :  $Ma_f = Ma_n(r_m / r_n)$ , avec  $r_m$  et  $r_n$  étant les rayons de la microparticule et des nanoclusters, respectivement. Un mécanisme supplémentaire, renforçant l'efficacité de captage, peut être associé à la séparation de phase au sein de la suspension dans une plage connue de paramètres  $\alpha$  et  $\Phi$ . L'efficacité de filtration  $\Lambda$ , caractérisée par le rapport de la concentration en sortie et en entrée du milieu poreux, suit la loi de puissance  $\Lambda \propto Ma_f^{-0,8}$  dans la plage :  $2.10^3 < Ma_f < 4.10^4$ ,  $\Phi \leq 0,0032\%$  et pour  $\alpha \leq 5$ .

5. Nous avons développé plusieurs modèles théoriques permettant de prédire le comportement des nanoclusters et de leurs nuages lors de la séparation magnétique par des microsphères isolées ou constituant le milieu poreux. En absence d'écoulement, la théorie est basée sur l'approche de l'équilibre thermodynamique local. Elle prédit correctement le comportement des nuages en fonction du paramètre d'interaction dipolaire  $\alpha$  et de la concentration  $\Phi_0$  en prenant en compte la transition de phase du type « liquide/gaz » (Magnet et al., 2012). Cependant, le modèle ne donne pas de solution pour des volumes élevés de nuage. En présence de l'écoulement autour d'une microsphère isolée, le modèle est basé sur le bilan des contraintes et du flux particulaire à l'interface des nuages. Il décrit bien la diminution de la taille des nuages avec le nombre de Mason  $Ma_n$  sous l'effet de l'écoulement, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux (Magnet et al, soumis). Dans le cas de la filtration à travers un milieu poreux, les trajectoires des nanoclusters autour d'une microparticule, un élément du filtre, sont analysées. Ceci permet de calculer la section efficace du captage et d'en déduire l'efficacité de captage du filtre entier  $\Lambda$  en fonction du nombre de Mason :  $\Lambda \propto Ma_f^{-0.8}$ , dans la plage :  $2.10^3 < Ma_f < 4.10^4$  et pour  $\alpha \leq 5$ . Cependant, le modèle ne prend pas en compte l'éventuelle agrégation des nanoclusters et n'explique pas le comportement à faibles nombres de Mason ( $5 < Ma_f < 60$ ).

6. Les tests préliminaires d'adsorption des ions nickel  $Ni^{2+}$  sur les nanoclusters synthétisés ont montré une capacité de sorption au moins égale à 80 mg/g pour des  $pH > 7,2$ . Cette capacité est d'environ quatre fois supérieure à celle d'un autre absorbant magnétique qui présente déjà une bonne capacité d'adsorption (particules composites faites d'oxyde de fer et de déchets de thé). Les ions nickel  $Ni^{2+}$  s'adsorbent sur les ions oléates  $C_{17}H_{33}COO^-$  présents à la surface des nanoclusters. La loi d'adsorption de Langmuir, correspondant à la sorption en monocouche, décrit correctement les isothermes d'adsorption expérimentales. Nous observons une augmentation du taux de sorption avec l'augmentation du pH grâce à la dissociation de l'acide oléique. Nous ne possédons pas encore toutes les informations pour établir le scénario d'adsorption avec une grande certitude. Cependant, une valeur relativement faible d'énergie d'adsorption (environ  $10k_B T$ ) nous fait supposer la dominance des interactions électrostatiques sur la complexation chimique entre les ions nickel et les ions oléates. La grande capacité de sorption des ferrofluides aqueux stériques présente un avantage même si la présence inévitable de surfactant non adsorbé dans l'eau nécessite un traitement supplémentaire pour l'éliminer.

## Références

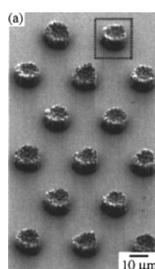
**Magnet, C., Kuzhir, P., Bossis, G., Meunier, A., Suloeva, L. et Zubarev, A.** Haloing in bimodal magnetic colloids: The role of field-induced phase separation. *Physical Review E*, **86** (1), E011404 (2012)

**Magnet, C., Kuzhir, P., Bossis, G., Meunier, A., Nave, S. et Bashtovoi, V.** Steady-state of nanoparticle clouds around a magnetized microsphere at strong magnetic interactions. (Soumis)

## Perspectives

L'analyse des principaux résultats de ce travail permet d'en déduire les perspectives suivantes:

1. Afin de mieux comprendre le processus de capture des nanoparticules dans des séparateurs magnétiques réels composés de plusieurs collecteurs, il serait utile de conduire des expériences de filtration à travers un réseau ordonné bidimensionnel de microparticules. Une telle étude permettrait de visualiser l'effet des microparticules voisines sur le captage des nanoparticules. Nous proposons de fabriquer un canal microfluidique avec des micro-collecteurs magnétiques immobilisés entre les parois de ce canal. Ce type de canal a déjà été réalisé par Deng et al. (2002). Ces auteurs ont fabriqué un canal en polydiméthylsiloxane (PDMS) comportant des plots cylindriques recouverts d'une couche mince de nickel [cf. schéma ci-dessous].



*Figure. Image de microscopie à balayage électronique d'un réseau de plots cylindriques recouverts d'une couche mince de nickel [selon Deng et al., 2002]*

La visualisation du captage des nanoparticules n'a jamais été faite pour ce type de réseaux. Dans notre travail, nous avons obtenu de manière implicite, les relations entre l'efficacité de captage avec le nombre de Mason  $Ma_f$  et le paramètre d'interaction dipolaire  $\alpha$  en étudiant l'évolution temporelle de la concentration. Avec ces nouvelles expériences, nous espérons pouvoir établir ces relations de manière explicite, en utilisant un canal microfluidique et en visualisant les flux de particules à l'aide de la microscopie à fluorescence.

2. La notion du temps est très importante dans la pratique de la séparation magnétique car, dans la réalité, les débits de filtration sont assez importants et la capture des nanoparticules doit se faire rapidement. Dans notre travail, l'effet du temps sur le processus de captage a été peu abordé. A l'avenir, nous souhaitons établir le comportement des

nanoparticules et de leur dépôt autour des collecteurs magnétiques en fonction du temps. L'étude théorique conduite dans l'équipe du Pr. Blums a montré l'apparition d'une instabilité convective ralentissant le processus de captage dans la limite de faibles concentrations en nanoparticules (Blums et al., 1997). Dans le cas des fortes interactions magnétiques, la dynamique de captage sera affectée par la cinétique de la séparation de phase. La microscopie à fluorescence permettrait de mettre en évidence les éventuelles instabilités convectives et de suivre le flux de nanoparticules en présence de transition de phase. La modélisation théorique sera basée sur la résolution de l'équation de convection-diffusion couplée aux équations de Stokes et de Maxwell, pour les distributions des vitesses et du champ magnétique, respectivement.

3. Les méthodes d'extraction des ions des métaux lourds de l'eau polluée sont déjà relativement bien avancées. Il n'en est pas de même pour les polluants organiques tels que les pesticides ou encore les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs), à l'heure actuelle il n'existe pas de méthode efficace pour enlever ces polluants à des concentrations traces. Nous pourrions envisager d'utiliser des particules d'oxyde de fer fonctionnalisées avec de la  $\beta$ -cyclodextrine, laquelle présente une bonne affinité avec ces polluants (Petitgirard et al., 2009). Il serait souhaitable d'utiliser des particules d'une taille d'environ 100 nm (au lieu de 10 nm dans ce travail) pour réduire les risques pouvant avoir un impact négatif sur l'écologie dans le cas où des petites nanoparticules (10 nm) ne sont pas complètement retenues par un séparateur magnétique.

## Références

**Blums, E., Cebers, A. et Mayorov, M.M.** Magnetic Fluids. Walter de Gruyters, Berlin (1997)

**Deng T., Prentiss M. et Whitesides G. M.** Fabrication of magnetic microfiltration systems using soft lithography, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 461-463 (2002)

**Petitgirard, A., Djehiche, M., Persello, J., Fievet, P. et Fatin-Rouge, N.** PAH contaminated soil remediation by reusing an aqueous solution of cyclodextrins. *Chemosphere* **75**, 714-718 (2009)

# EXTENDED SUMMARY

List of notations.....	217
1. CONTEXT AND OBJECTIVES.....	221
2. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IRON OXIDE NANOPARTICLES	223
2.1. Nanoparticle synthesis.....	223
2.1.1. Steric stabilization with surfactant excess.....	223
2.1.2. Steric stabilization: improved synthesis.....	224
2.2. Nanoparticle characterization.....	225
2.2.1. Magnetic properties.....	225
2.2.2. Nanoparticle size distribution.....	226
2.2.3. Electrokinetic properties.....	227
3. NANOCUSTER'S CAPTURE BY A SINGLE MICROSPHERE.....	228
3.1. Nanocluster's capture in the absence of flow.....	228
3.1.1. Visualization experiments.....	228
3.1.2. Theory.....	230
3.1.2.1. Thermodynamic model.....	231
3.1.2.2. Mechanistic model.....	234
3.1.3. Comparison "theory-experiments".....	236
3.1.3.1. Behaviour in the absence of phase separation.....	236
3.1.3.2. Behaviour under phase separation.....	238
3.1.3.3. Three regimes of nanocluster capture.....	239
3.2. Nanocluster capture in the presence of flow.....	240
3.2.1. Visualization experiments.....	240
3.2.2. Theory.....	242
3.2.3. Comparison "theory-experiments".....	244
4. FILTRATION OF NANOCUSTERS THROUGH A MAGNETIC POROUS MEDIUM	247
4.1. Experimental setup.....	247
4.2. Theory.....	249
4.2.1. Macroscopic scale.....	249
4.2.2. Microscopic scale.....	253
4.3. Experimental results and comparison with the theory.....	258

5. PRELIMINARY RESULTS ON NICKEL ADSORPTION ONTO IRON OXIDE NANOCCLUSERS .....	261
5.1. Experimental setup .....	262
5.2. Adsorption equilibrium.....	263
5.3. Experimental results .....	264
5.3.1. Adsorption tests for different nickel concentrations .....	264
5.3.2. Adsorption tests for different pH .....	267
6. CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES.....	269
REFERENCES.....	273

## List of notations

$c$	adjustable parameter in Eq (17b)
$C$	molar concentration
$C_{ad}$	concentration of adsorbed species per unit mass of adsorbent
$C_{ads,max}$	maximal adsorption capacity of adsorbent
$C_{sol}$	solute mass concentration
$C_{tot}$	initial concentration of nickel ions
$d_m$	mean diameter of the microparticle
$d_n$	mean diameter of the nanoclusters
$d_{43}$	mean volume size of the particle
$e_{coll}$	collector efficiency
$D_{filter}$	filter diameter
$D_{tube}$	tube diameter
$F$	free energy
$\mathbf{F}_m$	magnetic force
$\mathbf{F}_{m,eq}$	magnetic force in the absence of flow
$F(\sigma)$	correction factor for the filtration rate [Eq (18b)]
$G_{ads}$	adsorption free enthalpy
$H$	intensity of the magnetic field
$H_n$	normal component of the magnetic field
$H_c$	intensity of the critical magnetic field
$H_0$	intensity of the external magnetic field
$\mathbf{H}_0$	magnetic field vector
$\mathbf{j}$	flux density
$J_{capt}$	particle flux captured by the collector
$J_{proj}$	particle flux arriving on the collector
$k_{ads}$	adsorption constant (L/g)
$K_{ads}$	adsorption constant (L/mol)
$k_B$	Boltzmann constant
$L$	normalized cloud length
$L_{filter}$	filter length
$L_{tube}$	tube length
$M$	particle magnetization
$Ma$	Mason number
$Ma_f$	Mason number in the filter
$Ma_m$	Mason number at the microsphere scale
$Ma_n$	Mason number at the nanoclusters scale
$M_n$	normal component of the magnetization
$M_s^p$	saturation magnetization of particles
$N_A$	Avogadro number
$N$	number of nanoclusters
$n_{coll}$	collector number density

$p_{tot}$	total pressure
$p_{totG}$	pressure on the external face of the cloud
$p_{totL}$	pressure on the internal face of the cloud
$q$	particle filtration rate
$Q$	flow rate
$r$	radial direction
$r_a$	radius of aggregate microparticle
$r_m$	microparticle radius
$r_n$	nanocluster radius
$\mathbf{R}$	radius vector
$R_B(\theta^*)$	distance between the microsphere center and the point B
$R_B(\theta_{eq})$	distance between the microsphere center and the point B, in the absence of flow
$R$	ideal gas constant
$S$	surface area of adsorption
$T$	dimensionless time
$u$	superficial velocity (filtration speed)
$u_{tube}$	velocity in the tube
$V$	suspension volume
$V_{cloud}$	cloud volume
$V_{filter}$	filter volume
$V_m$	microparticle volume
$V_n$	nanocluster volume
$V_{tot}$	volume of the circuit
$V_{tube}$	volume of the tube
$v_0$	velocity at the infinity from the microsphere
$\alpha$	dipolar coupling parameter
$\alpha_c$	critical value of the dipolar coupling parameter
$\alpha_{RCOOH}$	dissociation degree
$\alpha_0$	dipolar coupling parameter at the infinity from the microsphere
$\beta_n$	magnetic contrast factor
$\gamma$	dimensionless retention capacity of the filter
$\delta$	transit time along the connecting tube
$\delta_k$	delta Kronecker
$\Delta$	walk time to make a full cycle
$\varepsilon$	filter porosity
$\eta_0$	solvent viscosity
$\theta$	polar angle
$\theta_{eq}$	anchoring angle in the absence of flow
$\theta^*$	anchoring angle
$\Theta$	removal efficiency
$\kappa$	geometrical parameter of the circuit

$\lambda$	phenomenological filter coefficient
$\Lambda$	capture efficiency of the entire filter
$\mu$	adsorbed species molar mass
$\mu_{Ni}$	nickel molar mass
$\mu_0$	magnetic permeability of vacuum
$\xi$	chemical potential
$\xi_0$	chemical potential at the infinity from the microsphere
$\Pi$	osmotic pressure
$\rho$	position of the trajectories starting point
$\rho_c$	dimensionless capture radius
$\sigma$	concentration of deposited particles
$\sigma_{ik}$	stress tensor
$\sigma_{in}$	concentration of deposited particle at the filter inlet
$\sigma_m$	maximal retention capacity
$\tau$	corrected time
$\phi$	volume concentration of nanoparticles
$\phi_0$	initial volume concentration of nanoparticles
$\phi_{in}$	concentration of non-captured particle at the filter inlet
$\phi_{out}$	nanoclusters concentration at the filter outlet
$\Phi$	volume fraction of nanoclusters
$\Phi_0$	initial volume fraction of nanoclusters
$\Phi_c$	critical volume fraction of nanoclusters
$\Phi_G$	volume fraction of nanoclusters in the gas-like phase
$\Phi_L$	volume fraction of nanoclusters in the liquid-like phase
$\Phi_n$	internal volume fraction of nanocluster
$\Phi_{max}$	maximum packing fraction of a face centred cubic lattice (FCC)
$\chi$	ferrofluid magnetic susceptibility
$\chi_n$	nanoparticle magnetic susceptibility
$\chi_s$	solvent magnetic susceptibility



The extended summary in English is included with the objective of obtaining the “Doctor Europeus” Mention.

## **1. CONTEXT AND OBJECTIVES**

Water purification systems with magnetic assistance have been gaining more and more interest during the last decade. They are typically based on adsorption of the pollutant on magnetic particles bearing a specific functional group with a consequent extraction of particle-pollutant complex from water by means of an applied magnetic field followed by and particle washing for the use in further purification cycles. Extensive reviews on this subject are presented by (Qu,2008; Ambashta and Sillanpää, 2010). Magnetic separation of the particle-pollutant complexes is an important stage of such a purification cycle. The magnetic particles are usually separated from the water flux in High Gradient Magnetic Separators (HGMS). The physics of particle capture by magnetized collectors of these devices has been well understood for the two limiting cases: (a) relatively large non-Brownian micron-sized particles; (b) small single-domain Brownian nanoparticles. The helpful reviews can be found in the books of Gerber and Birss (1983); Svoboda (2004) and Blums et al. (1997).

Our bibliographic study, described in details in the 1<sup>st</sup> Chapter, revealed some important problems that have been scarcely studied and may have an important impact on the development of magnetic separator for water purification systems:

1. The effect of interparticle interactions on their capture process by magnetic collectors has received little attention. The magnetic separation of small nanoparticles is usually considered to be ineffective, which restricts their application in industrial-scaled water purification systems requiring high flow rates. We do not fully agree with this statement. We suppose that relatively strong interactions between magnetic nanoparticles can lead to a colloidal phase transition of the “liquid-gas” type in the ensemble of nanoparticles. This transition can substantially increase the capture efficiency. A deep understanding of the role of the phase separation on the capture process would allow a re-estimation of the use of nanoparticles in industrial-scale decontamination systems.

2. The major part of the research has been centred on the pollutant capture by iron oxide nanoparticles specially designed to ensure affinity with a target pollutant. To the best of our knowledge, there is no study on the capture of the pollutants with sterical stabilized nanoparticles conventionally used in industrial applications and not specially designed for

water remediation purpose. The production of these ferrofluids is economically feasible and the protocols of their synthesis are simple and well established.

These first ideas open a large research field and allow us to formulate the objective of the work:

1. Using classical protocols for aqueous ferrofluids preparation, synthesize iron oxide nanoparticles satisfying the criteria listed below:

- (a) good colloidal stability in water at a neutral pH;
- (b) relatively strong magnetic response to ensure a good efficiency of their magnetic separation;
- (c) good affinity with inorganic pollutants, such as metallic ions.

2. Establish the role of the “liquid-gas” phase transition in the ensemble of nanoparticles on their capture by an isolated magnetic collector (magnetized microsphere) under applied magnetic field and in the presence or absence of flow. Establish the behaviour of nanoparticles (and their built-up on the microsphere) as function of the dimensionless numbers governing their capture, such as:

- ratio of magnetic energy to thermal energy (dipolar coupling parameter  $\omega$ );
- ratio of hydrodynamic-to-magnetic forces (Mason number  $Ma_n$ );
- volume concentration of nanoparticles  $\phi$ .

3. Establish the physical mechanisms of nanoparticle capture under the flow of nanoparticle suspension through a porous medium composed of numerous collectors in the presence of magnetic fields. Establish relationships between the macroscopic characteristics (nanoparticle concentration, capture efficiency) with the microscopic parameters governing the capture process (Mason number and dipolar coupling parameter).

4. Establish behaviour of pollutant adsorption (nickel ion  $\text{Ni}^{2+}$ ) on synthesized iron oxide nanoparticles.

The present summary is structured as follows. The Section 2 describes the synthesis and the characterization of the iron oxide nanoparticles stabilized in water by a double layer of oleic acid. The results of the nanoparticle capture by an isolated microsphere under applied magnetic field and in the presence or in the absence of flow are presented in the Section 3. The Section 4 is focused on the nanoparticle capture inside a porous media under filtration flows and in the presence of an external magnetic field. In the Section 5, we report some preliminary results on the nickel ion adsorption on the surface of the synthesized iron oxide nanoparticles. Conclusions and perspectives are outlined in the last section, Section 6.

## 2. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IRON OXIDE NANOPARTICLES

### 2.1. Nanoparticle synthesis

We describe here the two protocols of the synthesis of iron oxide nanoparticles stabilized in water by a double layer of oleic surfactant. The protocols are essentially similar but the second one allows obtaining a better quality nanoparticle suspension (ferrofluid) with a substantially smaller quantity of non-adsorbed surfactant remaining in aqueous solvent.

#### 2.1.1. Steric stabilization with surfactant excess

Iron oxide nanoparticles are synthesized by co-precipitation of iron ions Fe(II) and Fe(III) in an alkali medium (Rosensweig, 1985). Then, the nanoparticles are stabilized by a double layer of an oleic surfactant following the general procedure developed in the group of L. Vekas (Bica and al., 2007). The first layer is chemically grafted onto the nanoparticle surface and forms the first surfactant layer. The second layer is composed by ammonium oleate and sodium oleate physically adsorbed onto the first layer molecules (Paterson and al., 1970). The carboxylic groups of the second layer are faced towards the water solvent. This makes this layer hydrophilic and ensures a good stability of the nanoparticles. The experimental procedure is described below:

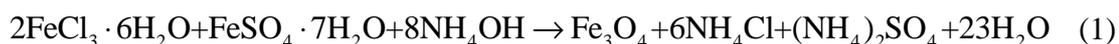
1) Preparation of the iron chloride solution: 61.2g of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2.9 mol/L) are dissolved in MilliQ water.

2) Preparation of the iron sulphate solution: 39g of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (1.26 mol/L) are dissolved in MilliQ water.

3) Mixing of the iron chloride and the iron sulphate solutions.

4) Precipitation of iron oxide nanoparticles: 215 mL of ammonium hydroxide solution (25%) is quickly added to the mixture of iron salt solutions and is vigorously stirred by hands.

The iron oxide nanoparticles are formed thanks to the following the reaction:



This reaction describes appearance of magnetite nanoparticles  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . However, the resultant nanoparticles may also contain maghemite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  crystals.

5) Nanoparticles are washed with distilled water until obtaining the pH value around 9-10.

6) First layer adsorption: The nanoparticle suspension is heated until 75°C. Then, 15 mL of oleic acid  $C_{18}H_{34}O_2$  are added under mechanical stirring. The suspension is decanted on the permanent magnet and heated again until the same temperature. The heating/decantation step is repeated 4 or 5 times. This allows a progressive water removal from the nanoparticle suspension.

7) Second layer adsorption: 15 mL of ammonium hydroxide solution are added to the concentrated nanoparticle suspension at vigorous stirring at 75°C. The basic suspension pH favours dissociation of non-adsorbed oleic acid and eventual physical adsorption of oleate ions onto the first surfactant layer. After that, a sodium oleate solution  $C_{18}H_{33}NaO_2$  (18g in 10mL of water at 30°C) is added to the suspension at 75°C. The suspension is then boiled twice. The second layer containing oleate ions coming from dissociated oleic acid and sodium oleate is therefore formed.

8) Filtration: The nanoparticle agglomerate are removed by filtration with a filtration paper (Sartorius, 80 g/cm<sup>2</sup>).

9) Centrifugation: The ferrofluid is centrifuged at 6000g during 1h. The supernatant is recuperated and the final product – the water-based ferrofluid containing about 4%vol of nanoparticles - is stocked at 10°C for magnetic separation experiments.

### 2.1.2. Steric stabilization: improved synthesis

The ferrofluid synthesized using the protocol described in the previous Section 2.1.1 has an important excess of non-adsorbed surfactant remaining in water. To improve the ferrofluid characteristics for water purification experiments, we modified the synthesis protocol by adding a particle washing stage between the stages of the first and the second surfactant layer adsorption. The protocol of nanoparticle synthesis remains unchanged (with the exception that we replace the iron sulphate salt by the iron chloride (II) salt). The particle stabilization procedure is borrowed from the work of Wooding and al. (1991) and is described below:

1) First layer adsorption: The suspension is heated until 80°C, then 3.3g of oleic acid  $C_{18}H_{34}O_2$  are added and the mixture is vigorously stirred.

2) The nanoparticles are washed with acetone (two times), ethanol (one time), distilled water (two times) and with an ammonium hydroxide solution (25%, one time). The solution pH is around 10 after the washing procedure.

3) Second layer adsorption: 40 mL of distilled water are added to the iron oxide concentrate. The suspension is heated until 60°C under mechanical stirring. Then, 5g of

10%w aqueous solution of ammonium oleate is added drop by drop. The oleate ions are therefore adsorbed onto the first layer of surfactant molecules.

## 2.2. Nanoparticle characterization

### 2.2.1. Magnetic properties

The magnetic properties are measured with the help of a hysteresimeter M2000/M2000S developed and commercialized by The CNRS Laboratory of Magnetism (Meudon, France). To appreciate the magnetic response of the synthesized nanoparticles, we measured magnetization curves of both the nanoparticle suspensions (ferrofluids) and their dry powders.

The magnetization curve  $M(H)$  of the dry powders of both synthesized ferrofluids is shown in Figure , with  $M$  being the particle magnetization and  $H$  – the intensity of the applied field. The curves do not show hysteresis, the particle remnant magnetization is undetectable. Using this curve, we have found the particle saturation magnetization by extrapolation of  $M$  vs  $1/H$  dependencies to zero value of  $1/H$  in the range of high values  $H/M$  (Rosensweig, 1985). The particle saturation magnetization is  $M_s^p=360$  kA/m and 387 kA/m for both types of the synthesized ferrofluids [cf. Sections 2.1.1 and 2.1.2]. The first value is somewhat lower than the saturation magnetization of the “bulk” maghemite (380-400 kA/m, Svoboda, 2004). This is probably due to surface effects affecting magnetization of small nanoparticles (Smolensky et al., 2013)

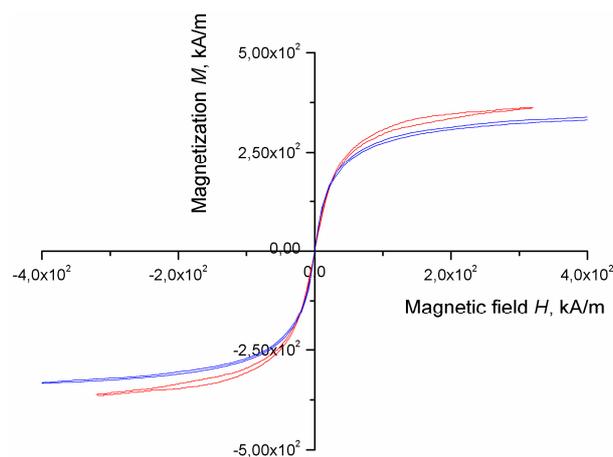


Figure 1: Magnetization curve of the dry powders of both synthesized ferrofluids [cf. Sections 2.1.1 and 2.1.2](blue curve : steric stabilization with excess surfactant and red curve : improved synthesis)

The ferrofluid magnetization curves have a similar shape that the powder magnetization curves, so they are not shown here for brevity. To estimate the initial magnetic susceptibility

of magnetic nanoparticles,  $\chi_n$ , we prefer to use the ferrofluid magnetization curves instead of powder curves. In fact, the inter-particle magnetic interactions are quite weak in dilute ferrofluids as compared to concentrated dry powders. These interactions usually enhance effective magnetic susceptibility of particles, which is undesirable for the determination of  $\chi_n$ . So, the ferrofluid initial susceptibility,  $\chi$ , is obtained as a tangent of the ferrofluid magnetization curve at its origin. The particle initial susceptibility is estimated by dividing the ferrofluid susceptibility by the particle volume fraction:  $\chi_n \approx \chi / \phi$ . We obtain the following values for both synthesized types of nanoparticles:  $\chi_n=18.6$  and 16.9.

### 2.2.2. Nanoparticle size distribution

To determine the size distribution of both types of synthesized nanoparticles, we use the Transmission Electron Microscopy (TEM) and the Dynamic Light Scattering (DLS). The results are shown in the Figure 2.

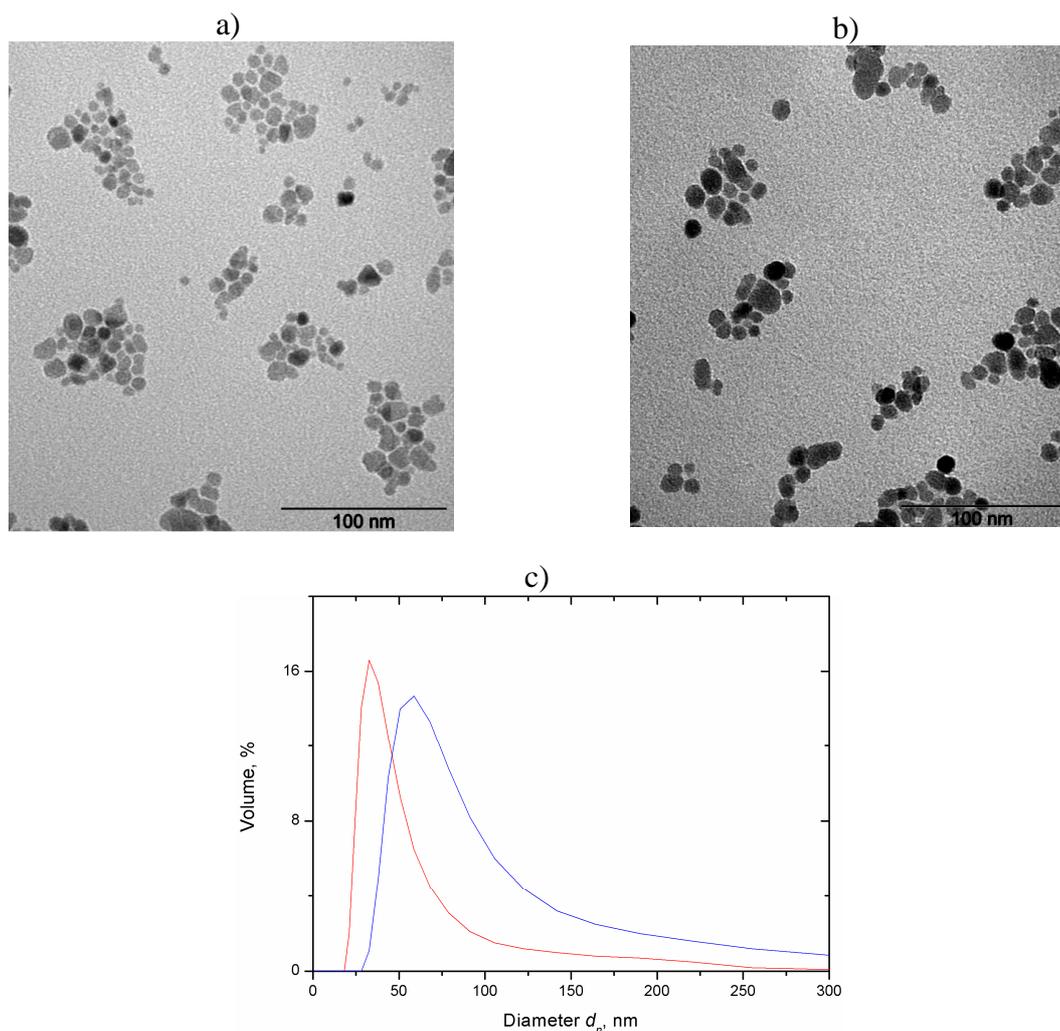


Figure 2: TEM image of two types of synthesized steric nanoparticles (a) and (b); Nanoparticles size distribution obtained from DLS (c) (blue curve : steric ferrofluid and red curve : improved synthesis)

The TEM images on Figures 2a and 2b show that the nanoparticles are gathered in irregular shaped nanoclusters with a mean size of about 50-70 nm for both synthesized ferrofluids. Such aggregation of oleic acid covered nanoparticles has already been reported (Bica et al., 2007) but its cause is still not completely clear. We may suppose that this clustering takes place during the synthesis because an uncontrolled kinetics of the adsorption of the second surfactant layer onto the nanoparticles. The presence of the nanoclusters does not affect the ferrofluid stability and there is no sedimentation during at least half a year. The DLS measurements confirm the presence of nanoclusters: the size distribution shown in Figure 2c is quite broad and the volume mean diameter is equal to 62 nm and 35 nm for both samples, in accordance to the nanocluster size inferred from the TEM images. A smaller mean size of the nanoclusters issued from the improved synthesis [Section 2.1.2] probably comes from a smaller (but still sufficient) amount of added oleic surfactant resulting in better conditions for the second layer adsorption.

Finally note, that the obtained nanoclusters seem to have a porous structure with an internal volume fraction of the order of  $\Phi_n \sim 0.5$ . Therefore the volume fraction of the nanoclusters in a suspension is estimated from the nanoparticle volume fraction  $\phi$  by the following relationship:

$$\Phi = \frac{\phi}{\Phi_n} \quad (2)$$

### 2.2.3. Electrokinetic properties

The  $\zeta$ -potential of the synthesized nanoparticles/nanoclusters dispersed in water at small concentrations (0.005-0.16%) has been measured using a Malvern ZetaSizer Nano ZS. The measurements show rather strong negative values of the  $\zeta$ -potential, between -60 and -50 mV, coming from a negative charge of the oleate ions on the nanocluster surface. We conclude on the electro-steric stabilization mechanism of the synthesized nanoparticles. The main results of the nanoparticle characterization are summarized in the Table 1.

Table 1. Summary of the nanoparticles physical properties

Nanoparticles	Mean volume size of isolated nanoparticles by TEM, $d_{43}$ , nm	Mean volume size of nanoclusters by DLS, $d_{43}$ , nm	$\zeta$ -potential, mV	Saturation magnetization, $M_s^p$ , kA/m	Initial magnetic susceptibility, $\chi_i$
Steric	13	62	-59 to -57	360	18.6
Steric improved	15	35	-56 to -53	381	16.9

### **3. NANOCLUSTER'S CAPTURE BY A SINGLE MICROSPHERE**

We study the capture of magnetic nanoclusters by a single magnetic collector – nickel microsphere in the presence of an applied magnetic field and both in the absence (Section 3.1) and in the presence (Section 3.2) of the flow around the microsphere. This study mimics the magnetic separation process on sparse magnetic matrices of the magnetic separators, whose collectors are sufficiently far from each other such that the capture processes on neighboring collectors do not interfere. The main goal of this study is to establish the role of the phase separation on the behavior of the nanoclusters (and especially of their built-up around the microsphere) and on their capture efficiency.

#### **3.1. Nanocluster's capture in the absence of flow**

##### **3.1.1. Visualization experiments**

The experimental setup allowing visualization of the nanoclusters' capture around a magnetized microsphere is shown in Figure 3. First, we prepare a dilute solution of magnetic nanoclusters of a mean diameter  $d_n=62$  nm by diluting the first synthesized ferrofluid [cf. Section 2.1.1] at a desired nanoparticle volume fraction,  $\phi_0$ , ranging from 0.005% to 0.16%, which corresponds to the the nanocluster volume fraction  $\Phi_0$  ranging from 0.01% to 0.32% [cf. Eq. (2)]. Then, we add a tiny amount of nickel microparticles of a mean diameter  $d_m=5\mu\text{m}$  to the nanocluster suspensions. After that we squeeze the resultant bimodal suspension between the microscope glass plates separated by a gap of 0.13-0.17mm. We put the fixture in the transmitted light optical microscope Carl Zeiss Photomicroscope III equipped with a colour Complementary Metal Oxide Semiconductor (CMOS) camera PixelInk PL-B742U.

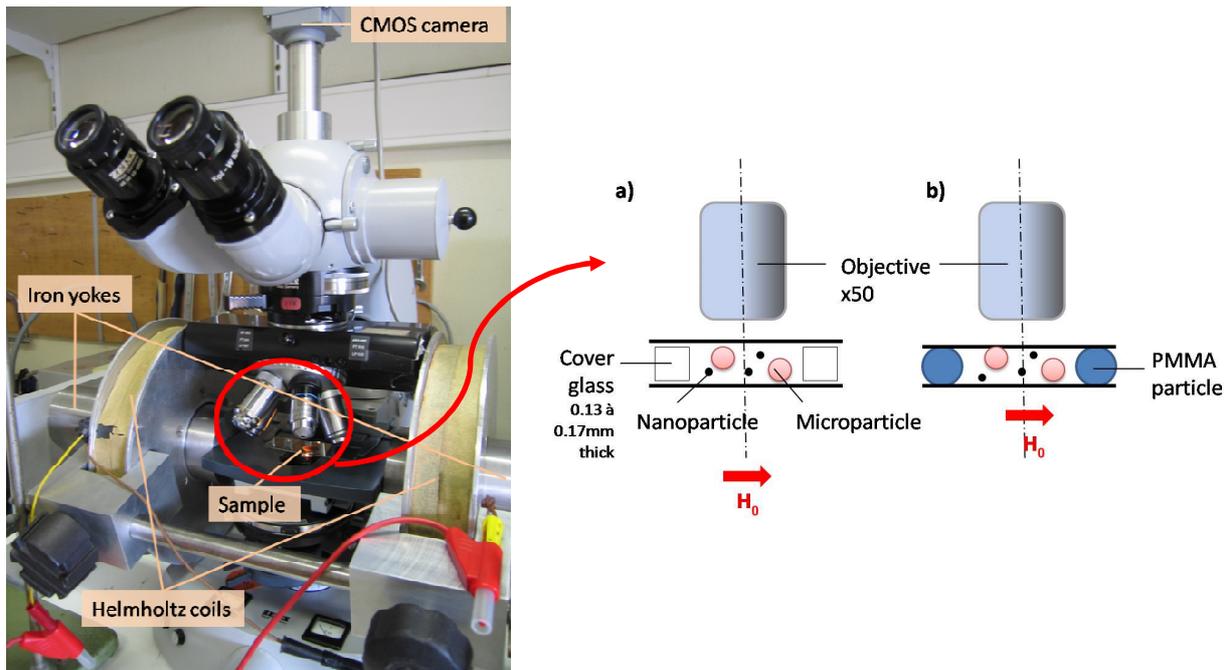


Figure 3: Experimental cell used for visualization of nanoparticles accumulation around a microparticle

The magnetic field, of an intensity ranging from  $H_0=0$  to 16 kA/m, is generated by a pair of Helmholtz coils. Iron yokes are introduced into the coils in order to reinforce the magnetic field strength.

Once an external magnetic field is applied, the nickel microparticle is magnetized and modifies the magnetic field lines around her. It creates high gradient magnetic fields in the vicinity of its surface, and the magnetic nanoclusters start to migrate toward the microparticle. A typical image observed in this experiment is shown in Figure 4.

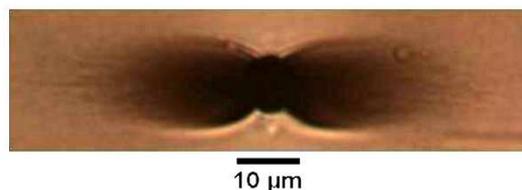


Figure 4: Typical image of the observation experiment. A spherical nickel microparticle is in the middle of the picture. The magnetic field is applied in the horizontal direction. The dark regions on the left and the right sides of the microparticle are nanocluster clouds. The picture is taken 20 min after the field application. The magnetic field intensity is  $H_0=16$  kA/m and the nanocluster initial volume fraction is  $\Phi_0=0.32\%$

The image contrast changes during time and becomes inhomogeneous around the microsphere, as inferred from this figure. The spatial variation of the contrast is associated to

the redistribution of nanocluster concentration around the microsphere. In more details, nanocluster volume fraction increases around the microparticle in the vicinity of the magnetic poles of the microparticle in the zones where magnetic interactions are attractive, i.e. where the local magnetic field  $H$  is higher than the external one  $H_0$ . On the contrary, the nanoclusters are repelled from the equatorial zone where magnetic interactions are repulsive and  $H < H_0$ . As a result, we observe a formation of dark nanoparticle clouds attached to the magnetic poles of the microsphere and extended along the applied magnetic field.

We study the cloud behaviour at observation at relatively long times, going from 20 min to 3h. The cloud size is measured using the ImageJ software and analysed as function of the applied magnetic field  $H_0$  and initial concentration  $\Phi_0$  of nanoclusters. Qualitatively, we observe a gradual growth of the cloud size with increasing magnetic field and concentration. This is explained by increasing dipolar interactions between the nanoclusters and the microparticle and the nanoclusters themselves. The latter interaction results in a local increase of the suspension magnetic susceptibility, which enhances effective magnetic attraction towards the microparticle. A dense structure of the nanocluster clouds at  $H_0 > 8$  kA/m and  $\Phi_0 > 0.08\%$  [cf. Figs. III-11 and III-12 of the Chapter III] allows us to suppose that the nanoclusters undergo a condensation phase transition in the vicinity of the magnetic poles of the microsphere. In addition to it, starting from the volume fraction  $\Phi_0 > 0.32\%$  we observe a phase separation in the suspension bulk manifested by formation of micron-sized rod-like aggregates. Thanks to their larger size, these aggregates interact with the microparticle much stronger than isolated nanoclusters. The phase separation results therefore in much longer clouds [cf. Fig. III-16], providing a much better capture efficiency.

We quantify these main observations in the two next Sections 3.1.2 and 3.1.3.

### 3.1.2. Theory

Consider a single magnetisable microparticle placed in an unbounded volume of the nanocluster suspension and subjected to an external magnetic field  $H_0$ . The goal of our theory is to predict the shape and the size of the nanocluster clouds around the microsphere as well as the concentration profile inside the cloud. As we shall see later, the system can achieve the thermodynamic equilibrium in one case and cannot in another case. In what follows, we develop two different theories for these two distinct cases: a thermodynamic model (Sub-Section 3.1.2.1) a mechanistic model (Sub-Section 3.1.2.2).

### 3.1.2.1. Thermodynamic model

This theory takes into account the magnetic interactions between nanoclusters and eventual gas-liquid phase transition in the nanocluster ensemble.

First, we define the thermodynamic equations of state for the unbounded nanocluster suspension subjected to an external uniform magnetic field of intensity  $H$ . We consider only magnetic and hard-sphere repulsion interactions between nanoclusters and define the suspension free energy  $F$  neglecting the particle polydispersity:

$$F = \left[ Nk_B T \ln \left( \frac{N\lambda^3}{V} \right) - Nk_B T \right] + Nk_B T \Phi \frac{4-3\Phi}{(1-\Phi)^2} - \frac{1}{2} \mu_0 \chi H^2 V \quad (3)$$

with  $\lambda$  being the thermal De Broglie length of nanoclusters;  $N$  and  $\Phi$  - their number and volume fraction, respectively;  $\chi$ ,  $T$  and  $V$  - the suspension magnetic susceptibility, temperature and volume, respectively;  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K - the Boltzmann constant and  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  H/m - the magnetic permeability of vacuum. The first term of this equation describes the free energy of an ideal gas of spherical nanoclusters (Landau and Lifshitz, 1980). The second term describes the hard-sphere repulsions between nanoclusters (Carnahan and Starling, 1969; Buyevich and Ivanov, 1992). The last term is the magnetic contribution which includes both the magnetic interactions between the nanocluster and the external field and between the nanocluster themselves (Landau and Lifshitz, 1984).

The suspension magnetic susceptibility is assumed to be isotropic and field-independent. It is related to the nanocluster initial magnetic susceptibility,  $\chi_n$ , and concentration  $\Phi$  through the following relationship coming from the Looyenga-Landau-Lifshitz mean field theory (Looyenga, 1965; Landau and Lifshitz, 1984):

$$(\chi+1)^{1/3} = \Phi(\chi_n+1)^{1/3} + (1-\Phi)(\chi_s+1)^{1/3} \approx 1 + \Phi \left[ (\chi_n+1)^{1/3} - 1 \right] \quad (4)$$

where  $\chi_s \approx 0$  is the solvent (water) magnetic susceptibility.

Using the standard thermodynamic relationships, we obtain the following equations of state relating the nanocluster chemical potential  $\xi$  and the osmotic pressure  $\Pi$  to the magnetic field and nanocluster concentration  $\Phi$ :

$$\xi = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V,H} = V_n \left( \frac{\partial (F/V)}{\partial \Phi} \right)_{T,H} = k_B T \left[ \ln \frac{\lambda^3}{V_n} + \ln \Phi + \Phi \frac{8-9\Phi+3\Phi^2}{(1-\Phi)^3} - \alpha \frac{\partial \chi}{\partial \Phi} \right] \quad (5)$$

$$\Pi = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N,H} = - \frac{F}{V} + \Phi \left( \frac{\partial (F/V)}{\partial \Phi} \right)_{T,H} = \frac{k_B T}{V_n} \left[ \Phi \frac{1+\Phi+\Phi^2-\Phi^3}{(1-\Phi)^3} - \alpha \Phi^2 \frac{\partial (\chi/\Phi)}{\partial \Phi} \right] \quad (6)$$

with  $V_n = 4\pi r_n^3/3$  being the volume of nanoclusters of radius  $r_n$ ; and  $\alpha$  - the dipolar coupling parameter defined as the ratio of the nanocluster magnetic energy to the thermal energy:

$$\alpha = \frac{\mu_0 H^2 V_n}{2k_B T} \quad (7)$$

Second, we establish a phase diagram of the nanocluster suspension. We remark that beyond some critical magnetic field, the chemical potential does not increase monotonically with the concentration [cf. Eq. (5)]. This behaviour is reminiscent for a colloidal phase transition similar to a gas-liquid phase transition of the real gases. The equilibrium phase behaviour is governed by the equality of temperatures, chemical potentials and osmotic pressures in both phases (Landau and Lifshitz, 1980; Russell and al., 1989). The binodals, i.e. the curves corresponding to the coexistence of both phases, are defined by:

$$\xi(\Phi_L, \alpha) = \xi(\Phi_G, \alpha) \quad (8a)$$

$$\Pi(\Phi_L, \alpha) = \Pi(\Phi_G, \alpha) \quad (8b)$$

where the subscripts “L” and “G” designate the liquid and the gas phases, respectively.

The system of two equations (8) is solved numerically with respect to the two unknowns,  $\Phi_L$  and  $\Phi_G$  and both binodal concentrations are found as functions of the dipolar coupling parameter  $\alpha$ . The  $\alpha$ - $\Phi$  phase diagram is plotted in Figure 5.

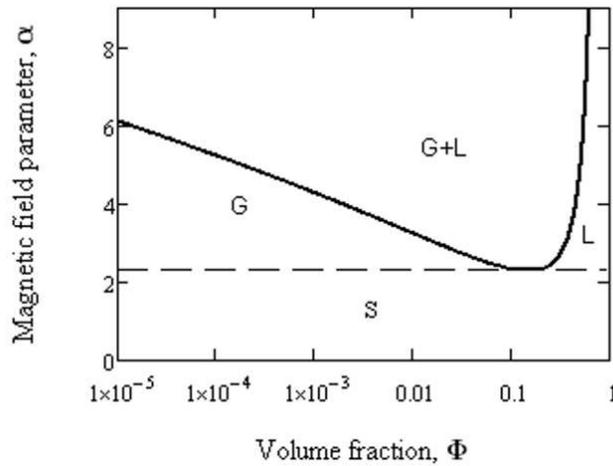


Figure 5:  $\alpha$ - $\Phi$  phase diagram of the suspension of magnetic nanoclusters. The two curves divide the phase diagram into four regions: L - liquid state, G - gas state, L+G - gas/liquid mixture and S - supercritical state. The dashed curve corresponds to the transition to the supercritical state at  $\alpha_c \approx 2.3$ .

Similarly to the case of van der Waals gas, we see four regions in the phase diagram corresponding to a gas phase, liquid phase, gas/liquid mixture and a supercritical state at low

magnetic fields, at which the condensation phase transition does not occur in the full concentration range.

Now, using the equations of state and the phase diagram of the nanocluster suspension, we are able to predict the concentration profile and the size and shape of the nanocluster clouds attached to the microparticle. The problem geometry is introduced on the Figure 6. Recall, that a single microparticle of a radius  $r_m$  is placed into an unbounded volume of the nanocluster suspension and the system is subjected to an external uniform magnetic field  $\mathbf{H}_0$ . Upon the field application, the nanoclusters are condensed on both sides of the microsphere forming clouds extended along the field direction. We use the polar coordinates  $(r, \theta)$ , whose origin coincides with the microparticle center and the polar angle  $\theta$  is counted in the counter-clockwise direction from the magnetic field vector  $\mathbf{H}_0$ . The radial coordinate  $r$  is scaled by the microsphere radius  $r_m$ , such that the microsphere surface corresponds to  $r=1$ .

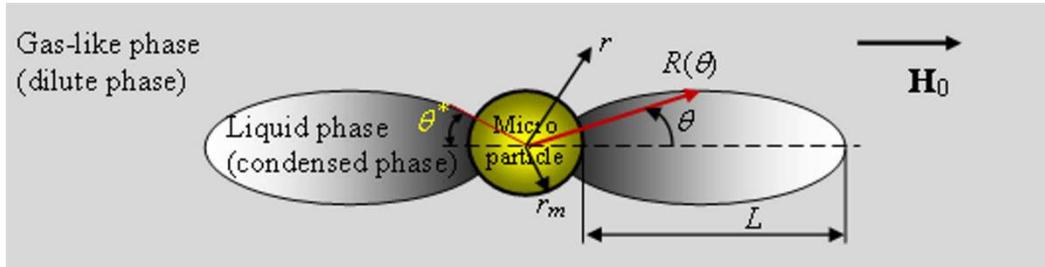


Figure 6: Sketch of the problem geometry. Two nanocluster clouds are attached to the microsphere magnetic poles and are extended along the direction of the applied magnetic field.

The local thermodynamic equilibrium is reached when the nanocluster chemical potential is homogeneous over the whole suspension volume (Landau and Lifshitz, 1980). This allows us to equate the chemical potential,  $\xi$ , at a given point  $(r, \theta)$  to the one,  $\xi_0$ , at the infinity from the microsphere:

$$\xi[\Phi(r, \theta), \alpha(r, \theta)] = \text{const} = \xi_0 = \xi(\Phi_0, \alpha_0), \quad (9)$$

with  $\alpha_0 = \mu_0 H_0^2 V_n / (2k_B T)$  being the dipolar coupling parameter value at the infinity, where the magnetic field intensity is  $H_0$  and the nanocluster concentration is  $\Phi_0$

The solution for the concentration  $\Phi(r, \theta)$  is obtained by solving the equation 9 with the chemical potential defined by the equation 5 and the magnetic field distribution around the microparticle given by a classical solution of the magnetostatics (Rosensweig, 1985), neglecting spatial variation of the magnetic susceptibility of the surrounding medium (inductionless approximation).

Calculations show that the nanoclusters are in a condensed liquid-like state in the vicinity of the microsphere's magnetic poles at the experimental range of the parameters  $\alpha_0$  and  $\Phi_0$ . The present model associates the observed nanocluster clouds with a condensed matter around the microparticle. It predicts a sharp transition between the condensed state inside the clouds and a gas-like state outside the clouds. The cloud surface is therefore a surface of the constant magnetic field  $H_c$  (or, rather, constant dipolar parameter  $\alpha_c$ ) corresponding to the “gas-liquid” phase transition near the microsphere. The value of  $\alpha_c$  is found as function of  $\alpha_0$  and  $\Phi_0$  by equating the chemical potential at the cloud surface to that at the infinity, thus, using the equation (9) where  $\Phi(r, \theta)$  in the left-hand side should be replaced by  $\Phi_L(\alpha_c)$  and  $\alpha$  by  $\alpha_c$ .

The cloud shape is described by a radius-vector  $\mathbf{R}$ , whose absolute value  $R(\theta)$  varies with the polar angle  $\theta$  [Fig. 6]. The function  $R(\theta)$  can be found by equating the magnetic field at the surface location  $R(\theta)$  to the magnetic field  $H_c$  of the phase transition, or equivalently:  $\alpha(R(\theta), \theta) = \alpha_c(\Phi_0, \alpha_0)$ . This last condition gives an explicit expression for the cloud shape:

$$R(\theta) = \left[ \frac{1 + 3 \cos^2 \theta}{(1 - 3 \cos^2 \theta) + \left[ (1 - 3 \cos^2 \theta)^2 + (1 + 3 \cos^2 \theta)(\alpha_c / \alpha_0 - 1) \right]^{1/2}} \right]^{1/3} \quad (10)$$

This expression will allow us to analyse in the Section 3.1.3 the effects of the applied field and initial nanocluster concentration on the shape and size of the clouds.

### 3.1.2.2 .Mechanistic model

Starting from certain magnetic field and volume concentration, the phase separation appears in the whole suspension volume. It is manifested by formation of micron-sized rod-like aggregates composed of nanoclusters. Since the magnetic field is non-uniform near the microsphere, the aggregates precipitate on its surface, coalesce, and form important built-ups (clouds) at the both sides of the microsphere. The clouds are expected to grow infinitely until all the aggregates in the surrounding medium are all captured by the microsphere. In reality, the aggregates sediment slowly and immobilized on the recipient bottom. Only the closest aggregates (whose migration time is shorter than the sedimentation time) are captured by the microsphere and contribute to the final cloud volume. At these conditions, the thermodynamic equilibrium no more holds for the whole suspension but is still assumed for the suspended nanoclusters.

In the presence of phase separation, the cloud size depends on the kinetics of nanocluster aggregation and their migration and sedimentation rates. We are unable to predict it at the present time. So, in this model, we impose the cloud volume and seek for the cloud shape and concentration profile for the given volume  $V_{cloud}$ .

The theory is based on the stress balance on the cloud surface taking into account the magnetic pressure jump. The stress tensor in any point of the nanocluster suspension is defined by the following expression (Bashtovoi and al., 1988):

$$\sigma_{ik} = - \left[ p + \mu_0 \int_0^H \left( M - \Phi \left( \frac{\partial M}{\partial \Phi} \right)_{T,H} \right) dH \right] \delta_{ik} - \frac{1}{2} \mu_0 H^2 \delta_{ik} + H_i B_k = -p_{tot} \delta_{ik} - \frac{1}{2} \mu_0 H^2 \delta_{ik} + H_i B_k \quad (11)$$

where  $M = \chi H$  is the suspension magnetization,  $B_k$  is a component of the magnetic flux density vector along a “ $k$ ”-axis,  $\delta_{ik}$  is the delta Kronecker,  $p = -(\partial F_0 / \partial V)_T$  is the suspension pressure defined by the non-magnetic contribution,  $F_0$ , of the suspension free energy, and  $p_{tot} = p + \Pi$  is the total pressure.

A discontinuity of the magnetic field across the cloud surface results in a pressure jump on this surface, called the magnetic pressure jump. Neglecting capillary effects and magnetic properties of the dilute phase outside the cloud, we find the pressure jump on the cloud surface by imposing continuity of the normal component of the stress tensor [Eq. (11)]:

$$p_{totG} - p_{totL} = \frac{1}{2} \mu_0 M_n^2 = \frac{1}{2} \mu_0 \chi^2 H_n^2 \quad (12)$$

where  $p_{totG}$  and  $p_{totL}$  are the pressures on the external face (gas phase) and internal face (liquid phase) of the cloud,  $M_n$  and  $H_n$  are the normal components of the magnetization and the magnetic field on the internal side of the surface,  $\chi$  is the suspension magnetic susceptibility on the internal side of the surface.

In the mechanical equilibrium, the divergence of the stress tensor is zero:  $\partial \sigma_{ik} / \partial x_k = 0$ . Applying this condition along with Eqs. (11), (12), and expressing  $H_n$  through the components of the unit vector normal to the cloud surface, we obtain the differential equation for the cloud shape  $R(\theta)$ , as follows:

$$h^{*2} - h^2 = \chi \frac{(h_r - h_\theta R' / R)^2}{1 + (R' / R)^2} \quad (13)$$

where  $R' \equiv dR / d\theta$ , and all the components of the magnetic field are scaled by the external field  $H_0$ , namely  $h_r = H_r / H_0$ ;  $h_\theta = H_\theta / H_0$ ;  $h = H / H_0 = \sqrt{h_r^2 + h_\theta^2}$  and  $h^* = H^* / H_0$ ;  $H^*$  is

the field value at the so-called anchoring point ( $r=1, \theta=\theta^*$ ) corresponding to the « intersection » of the cloud surface with the microparticle surface ;  $\theta^*$  is the anchoring angle [cf. Fig. 6]. The suspension magnetic susceptibility  $\chi$  at the cloud surface is estimated with the help of Eq. (4), in which  $\Phi$  is replaced by  $\Phi_L(\alpha_0)$  - the binodal concentration in the condensed phase at the external magnetic field  $H_0$  characterized by the parameter  $\alpha_0$ . The quantity  $\Phi_L(\alpha_0)$  is found, in its turn, either graphically from the  $\alpha$ - $\Phi$  phase diagram [Fig. 5] or by numerical solution of the equations (8).

The equation (13) is solved numerically with respect to the function  $R(\theta)$  under the initial condition  $R(\theta^*)=1$ . In our model, the anchoring angle  $\theta^*$  is an increasing function of the cloud volume  $V_{cloud}$  according to the following relationship:

$$\frac{V_{cloud}}{V_m} = \frac{1}{2} \int_0^{\theta^*} \sin \theta [R^3(\theta) - 1] d\theta \quad (14)$$

with  $V_m = 4\pi r_m^3 / 3$  being the microparticle volume.

So, varying the anchoring angle in the range,  $0 \leq \theta^* \leq 1.2$ , we can construct the clouds of an increasing volume and follow the change of the cloud shape with the size growth. Qualitatively, we see that the clouds become longer with an increasing volume  $V_{cloud}$ . Starting from  $\theta^* \approx 1.2$  ( $69^\circ$ ), the differential equation (13) no more has a real solution. This angle corresponds to  $V_{cloud} \approx 5.6V_m$ . The model cannot predict the cloud behaviour above this volume. The computational problem may come from the surface instability, manifested through appearance of conical spikes on the cloud surface [cf. Fig. 9 below].

Once the cloud border is defined, the concentration profile inside the cloud is found by the equation (9) in a similar way as in the thermodynamic model.

### **3.1.3. Comparison “theory-experiments”**

#### 3.1.3.1. Behaviour in the absence of phase separation

At low enough initial nanocluster concentrations  $\Phi_0$ , the suspension does not yet undergo the phase separation in the whole volume. However, the condensation phase transition may occur in the vicinity of the magnetic poles of the microsphere, where the magnetic field  $H$  is up to three times higher than the external applied field  $H_0$ . This case is totally covered by the thermodynamic model described in the Subsection 3.1.2.1.

To quantify the cloud size we introduce its length  $L$ , as a distance between the microsphere surface and the cloud extremity along the axis of symmetry [cf. Fig. 6]. This distance is normalised by the microparticle radius,  $r_m$ , such that  $L = R(0) - 1$ .

The comparison between the calculated and measure cloud length is shown in Figure 7. Both experiments and theory show an increase of the cloud length with the magnetic field and the initial nanocluster concentration. This is explained by an increase of the dipolar interactions between nanoclusters leading to their condensation around the microparticle. In more details, the growing field and the growing concentration decrease a threshold field  $\alpha_c$  of the phase transition. The cloud surface (subjected to the field  $\alpha_c$ ) is therefore repelled farther and farther from the microparticle surface.

The theory reveals a divergence of the cloud length for a magnetic field  $H_0 > 15$  kA/m and the nanocluster concentration  $\Phi_0 > 2.8 \cdot 10^{-3}$ . This corresponds to an infinite cloud growth when the system approaches the phase separation in the whole volume. The thermodynamic model becomes inappropriate for the phase separation ( $\alpha_c \geq \alpha_0$ ) and the nanocluster capture is governed by other physics.

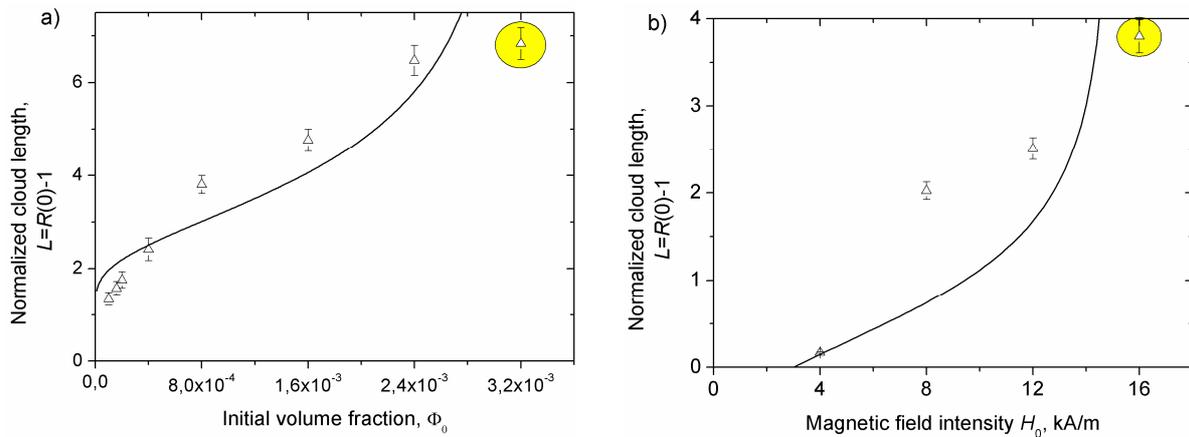


Figure 7: Theoretical (solid curve) and experimental (points) dependencies of the cloud length on the initial particle volume fraction at  $H_0 = 16$  kA/m (a) and on the magnetic field intensity at  $\Phi_0 = 0.08\%$  (b). The experimental points correspond to the elapsed time of 20 min. The surrounded points correspond to the phase separation observed in the suspension bulk. At these points, the cloud growth does not stop after 20 min, so, they should not be compared with the predictions of the final cloud length

The plot of the concentration profile is presented in Figure 8 for the nanocluster concentration  $\Phi_0 = 0.08\%$  and at the external magnetic field  $H_0 = 12$  kA/m. We can compare this result with the experiments only qualitatively because it was impossible to obtain the concentration profile from experiments because of the cloud opacity. According to our theory,

the magnetic field is high enough to increase the concentration inside the cloud by one or two orders of magnitude with respect to that outside the cloud. The model predicts a sharp and well defined cloud border. In the experiments, we observe a rather diffuse cloud border. The concentration decreases without substantial jumps across the diffused cloud surface. This inconsistency could probably come from the polydispersity of the nanocluster suspension: larger nanoclusters are accumulated in the vicinity of the microparticle and smaller form a sparse cloud around the latter.

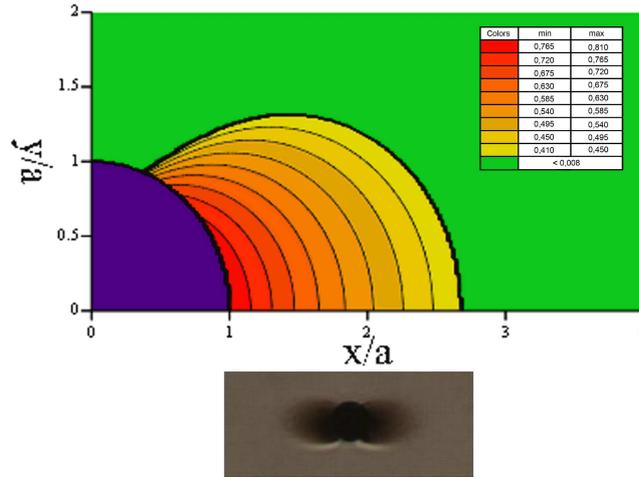


Figure 8: Calculated nanocluster concentration profile around a microsphere for the initial nanocluster concentration  $\Phi_0=0.08\%$  and the external magnetic field  $H_0=12$  kA/m. The colour legend corresponds to the local nanocluster concentration  $\Phi(r, \theta)$  shown in absolute values (not in percents). The nanoparticle cloud observed experimentally at the same parameters,  $\Phi_0$  and  $H_0$ , is shown on the bottom of the figure.

### 3.1.3.2. Behaviour under phase separation

When the phase separation takes place in the suspension bulk, the amount of the captured nanoclusters increases considerably thanks to appearance of micron-sized aggregates. However, at the final stage, the “closer” aggregates are already absorbed by the clouds and the “farther” aggregates are settled, such that a small amount of isolated nanoclusters in the suspension bulk is in equilibrium with the nanoclusters constituting the clouds. This situation is covered by our mechanistic model [cf. Subsection 3.1.2.2].

The concentration profile and the cloud surface are calculated using equations (9) and (13) for an external magnetic field  $H_0=16$  kA/m ( $\alpha_0=4.9$ ) and for the cloud volume fixed at  $V_{cloud} = 5.2V_m$ . This result is compared in Figure 9 with the experiments carried out for the same magnetic field and the initial nanoclusters volume fraction  $\Phi_0=0.32\%$ . The experimental and theoretical results show a cloud strongly extended in the direction of the magnetic field.

This extension favours a decrease of the cloud free energy (Bashtovoi et al., 1988; Blums et al., 1997). Quantitative comparison will only be possible if we arrive to predict the cloud size.

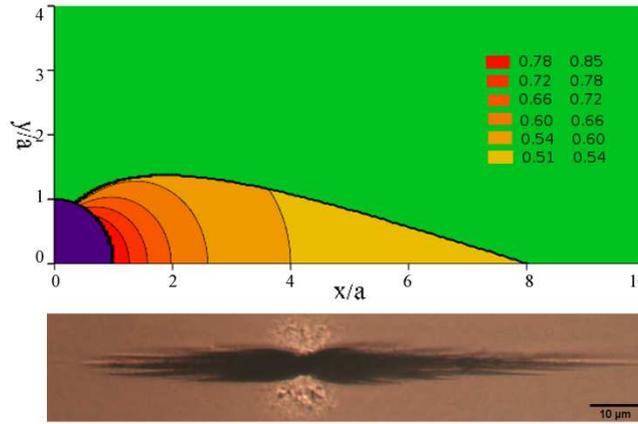


Figure 9: Calculated nanocluster concentration profiles around a microsphere for the external magnetic field  $H_0=16$  kA/m and the cloud volume  $V_{cloud}=5.2V_m$  in the case when the suspension undergoes a phase separation. The colour legend corresponds to the local nanocluster concentrations  $\Phi(r, \theta)$  shown in absolute values (not in percents). The clouds observed experimentally at the same magnetic field and at the initial nanocluster concentration  $\Phi_0=0.32\%$ , are shown on the bottom of the figure.

### 3.1.3.3. Three regimes of nanocluster capture

Both experimental and theoretical results allow us to establish three different regimes of nanocluster capture around the microsphere, governed by the two dimensionless parameters,  $\alpha_0 = (\mu_0 H_0^2 V_n) / (2kT)$  and  $\Phi_0$ . These regimes occupy certain areas in the phase diagram  $\alpha_0$ - $\Phi_0$ , shown in Figure 10. In the first regime, at relatively low parameters  $\alpha_0$ , the nanoclusters do not condensate to a liquid state and their ensemble is in the gas state in all points around the microsphere. In the second regime [Subsection 3.1.3.1], magnetic interactions between the nanoclusters become strong enough to induce a condensation phase transition near the microsphere, the nanocluster ensemble being still in the “gas” state far from the microsphere. In this regime, the nanoclusters are condensed into finite size “clouds”, and the cloud size increases progressively with both the initial concentration  $\Phi_0$  and the parameter  $\alpha_0$ .

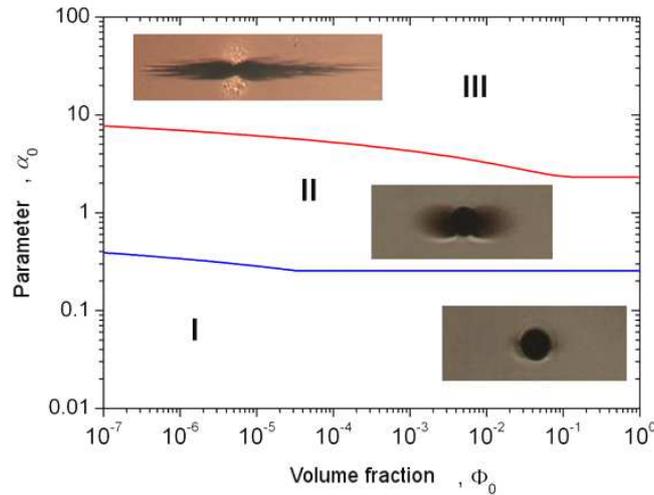


Figure 10: Phase diagram  $\alpha_0$ - $\Phi_0$  showing three regimes of nanocluster capture around a magnetized spherical collector

In the third regime [Subsection 3.1.3.2], magnetic interactions become quite strong so that the condensation phase transition occurs not only in the vicinity of the microsphere but also at the infinity from it. This is the case of the phase separation in the suspension bulk when micron-sized nanocluster aggregates continuously migrate towards the microsphere and result in very large clouds. In a real situation, such a migration is hindered by nanocluster sedimentation.

## 3.2. Nanocluster capture in the presence of flow

### 3.2.1. Visualization experiments

The experimental setup allowing visualization of the nanocluster capture around a single magnetized microsphere under flow around the microsphere is shown in Figure 11. The flow channel is fabricated by squeezing a silicon joint between a flat Plexiglas substrate and a microscopic glass plate. The channel dimensions in the direction of the flow (length), fluid vorticity (width) and velocity gradient (height) are 60 mm x 10 mm x  $70 \pm 5 \mu\text{m}$ . The nickel microparticles of a mean diameter  $d_m = 45 \pm 5 \mu\text{m}$  are fixed at the inner glass surface of the channel by heating at  $700^\circ\text{C}$  in an oven. The flow channel is connected to an electronic syringe pump and placed in the transmitted light microscope Carl Zeiss Photomicroscope III equipped with a CMOS camera PixelInk PL-B742U. The Helmholtz coils are placed around the microscope and generate a magnetic field up to  $H_0 = 16 \text{ kA/m}$ . The nanocluster suspension is prepared by a dilution of the improved streric ferrofluid [cf. Section 2.1.2] with a distilled water at a desired concentration in the range  $0.08\% \leq \Phi_0 \leq 0.64\%$ . The ferrofluid is pushed

through the channel by a syringe pump at a constant flow rates  $7 \cdot 10^{-3} \leq Q \leq 1 \cdot 10^{-1}$  ml/min corresponding to the range of mean velocities in the channel  $1.67 \cdot 10^{-4} \leq v_0 \leq 1.79 \cdot 10^{-3}$  m/s.

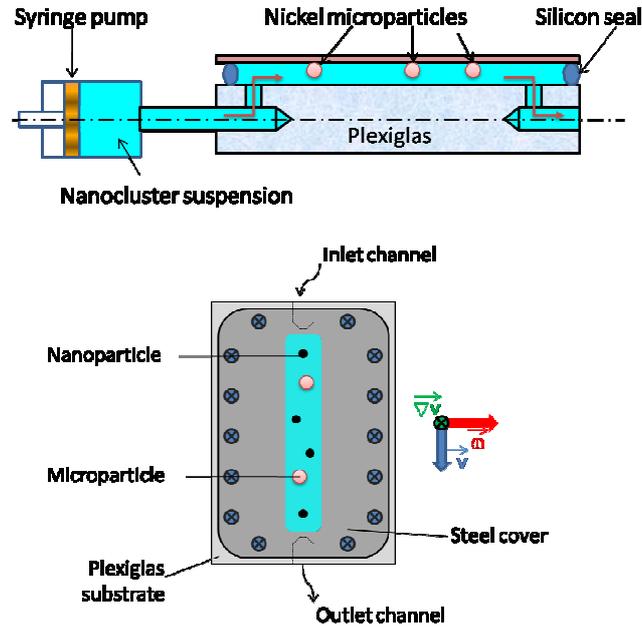


Figure 11: Sketch of the experimental setup

The experimental protocol maybe summarized as follows. First, the flow channel is filled with the nanocluster suspension. Then, the suspension is left at rest and the magnetic field is applied for 10 minutes. During this time, the nanocluster clouds appear on the both sides of the microparticles. After that, the syringe pump is switch on and the nanoclusters suspension starts to flow through the channel. At the beginning, we observe a partial destruction of the clouds under hydrodynamic forces followed by their reconstruction which lasts up to 1 hour. Pictures are taken two hours after the flow onset. The steady-state shape and size of the clouds are analyzed with the ImageJ software.

Experiments are carried out for the magnetic field both longitudinal and transverse to the flow. A typical image showing the two nanocluster clouds around a microsphere under the longitudinal magnetic field is presented in the Figure 12.

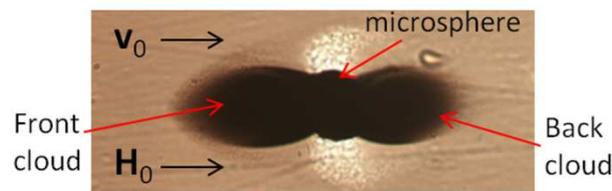


Figure 12: Typical image of the observation experiment under flow and longitudinal magnetic field. The picture is taken 2h after the flow onset and demonstrates a steady-state shape of the nanocluster clouds. The magnetic field intensity is  $H_0=12$  kA/m, the flow speed is  $v_0=4 \cdot 10^{-4}$  m/s and the nanocluster initial volume fraction is  $\Phi_0=0.64\%$

In the longitudinal field, the observed clouds are of different sizes: the longer cloud facing towards the arriving suspension flux (front cloud) appears to be larger than the back cloud [see Fig. III-24 of Chapter III for more details]. This is principally because of a higher amount of nanoclusters arriving to the front cloud. In the transverse magnetic fields, both clouds are of the same size because of the symmetry reasons [cf. Fig. III-26]. At both field orientations, the cloud size appears to increase progressively with a decreasing suspension speed and with the growing initial concentration  $\Phi_0$ . The first effect is explained by the interplay between hydrodynamic and magnetic forces acting on nanoclusters on the cloud surface. The second effect is understood in terms of an increasing particle flux arriving to the clouds with an increase in the suspension speed. We shall quantify the first effect in the following two Sections 3.2.2 and 3.2.3.

### 3.2.2. Theory

Consider a flow of the nanocluster suspension around a magnetized collector in the presence of a longitudinal magnetic field, as depicted in Figure 13. The suspension speed and the magnetic field are uniform at the infinity and take the values  $v_0$  and  $H_0$  respectively. The polar coordinate system  $(r, \theta)$  is introduced with the polar angle  $\theta$  counted in the clockwise direction from the symmetry axis  $Oz$ . Under magnetic field, two nanocluster clouds appear at the both sides of the microsphere. The cloud surface makes an angle  $\theta^*$  (anchoring angle) with the symmetry axis. The main goal of this theory is to establish the effect of the flow on the size and shape of the nanocluster clouds. This is an important task allowing one to understand the role of the flow on the capture efficiency of magnetic particles.

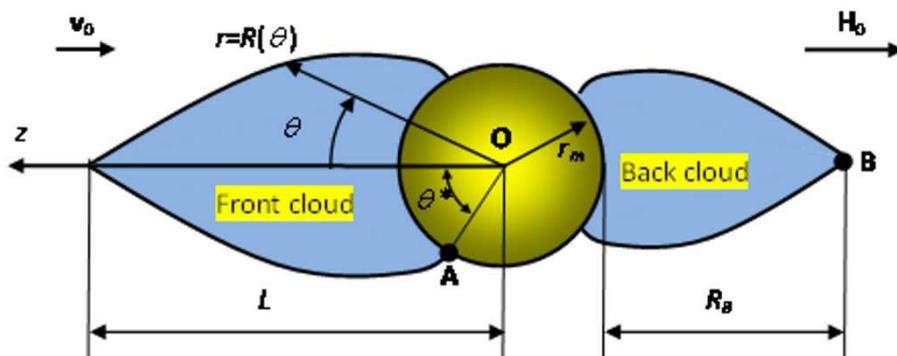


Figure 13: Problem geometry under flow in the longitudinal field

We start with estimations of the dimensionless numbers governing the cloud behaviour. We show that the dipolar coupling parameter [Eq. (7)] as low as  $\alpha \approx 3$  is already strong enough to induce the phase separation in the suspension bulk [see the  $\alpha$ - $\Phi$  phase diagram in Fig. 5]. Analysis shows that the nanocluster Brownian motion inside the clouds is negligible relatively

to the magnetic interactions and the nanocluster concentration  $\Phi_L$  inside the clouds is quite close to the maximum packing fraction of a face-centred cubic (FCC) solid,  $\Phi_L \approx \Phi_{\max} \approx 0.74$ .

The importance of the hydrodynamic forces is characterized by the ratio of these forces to the magnetic ones – so-called Mason number given in two different scales by the following expressions:

$$Ma_m = \frac{\eta_0 v_0}{\mu_0 H_0^2 r_m} \quad (15a)$$

$$Ma_n = \frac{\eta_0 v_0}{\mu_0 H_0^2 r_n} \quad (15b)$$

with  $\eta_0$  being the suspending liquid (water) viscosity,  $r_m$  and  $r_n$  – the microsphere and nanocluster radii, respectively. In our experiments, both Mason numbers are comprised in the following ranges:  $10^{-5} < Ma_m < 10^{-3}$  and  $10^{-2} < Ma_n < 1$ .

We show that interior cloud region and the shape of the cloud surface are governed by the Mason number  $Ma_m$  on the microparticle scale. Smallness of this number allows us to neglect the hydrodynamic stresses on the cloud surface and calculate its shape by the same equation (13) as in the absence of flow. On the contrary, the cloud size is found to be governed by the Mason number  $Ma_n$  in the nanocluster scale. The moderate values of this number,  $Ma_n < 1$ , appear to be sufficiently large to provoke a remarkable decrease of the cloud size with an increasing speed. The cloud size is found from the balance of particle flux on the cloud surface.

We are unable to provide the precise numerical solution to the problem. Instead, we estimate the flux density  $\mathbf{j}$  at a distance  $r_n$  apart from the cloud surface for the case of a small deviation of the cloud surface from its equilibrium position at zero speed. In other words, we consider small suspension speeds and assume that the particle flux is proportional to the difference of the magnetic forces  $\mathbf{F}_m - \mathbf{F}_{m,eq}$ , experienced by the nanoclusters in the vicinity of the cloud surface at the speed  $\mathbf{v}$  and in equilibrium:

$$\mathbf{j} \sim \Phi \frac{\mathbf{F}_m - \mathbf{F}_{m,eq}}{6\pi\eta_0 r_n} + \Phi \mathbf{v} \quad (16)$$

where  $\Phi$  is the nanocluster concentration on the outer side of the cloud surface and the denominator of the first term in the right-hand side of Eq. (16) stands for the Stokes friction coefficient of the nanocluster.

The overall flux across the cloud surface must be zero in a steady-state:  $J = \iint \mathbf{j} \cdot \mathbf{n} dS = 0$ . Qualitative analysis of the equation (16) shows that the difference in magnetic forces  $\mathbf{F}_m - \mathbf{F}_{m,eq}$  increases with increasing suspension velocity (the both terms in Eq. 16 have opposite signs when projected to the direction normal to the cloud surface). This means that the cloud surface has to get closer to the microsphere surface (where magnetic forces are stronger) in order that the nanoclusters might be retained on the cloud surface and not washed away by hydrodynamic forces. This qualitatively shows a decreasing trend of the cloud size versus Mason number.

In more details, the cloud volume in our model is governed by the anchoring angle  $\theta^*$  [Fig.13] through the relationship (14). Therefore the Mason number affects both the cloud volume and the angle  $\theta^*$ . Estimations of the flux density (16) at certain characteristic points of the cloud surface allow us to obtain the following recurrent relationships for the Mason number dependencies of the anchoring angle for the front and the rear clouds, respectively:

$$\frac{\cos \theta^* \sin \theta^* - \cos \theta_{eq} \sin \theta_{eq}}{\sin \theta^*} \approx \frac{Ma_n}{4\beta_n} \quad (17a)$$

$$\left(1 + \frac{2}{R_B^3(\theta^*)}\right)^2 - \left(1 + \frac{2}{R_B^3(\theta_{eq})}\right)^2 = c \frac{Ma_n}{4\beta_n} \quad (17b)$$

where  $\theta_{eq} \approx 70^\circ$  is the anchoring angle at equilibrium, in the absence of flow, found from experimental images;  $R_B(\theta^*)$  and  $R_B(\theta_{eq})$  are the distances between the microsphere center and the extremity of the back cloud (point B, cf. Fig. 13) in the presence and in the absence of flow, respectively; a dimensionless correction factor  $c$  is introduced into the right-hand side of Eq. (17b) as an adjustable parameter;  $\beta_n = \chi_n / (\chi_n + 3) \approx 0.75$  is the magnetic contrast factor and  $\chi_n \sim 9$  is the nanocluster magnetic susceptibility.

Once the anchoring angle is found, the Mason number dependencies of the cloud length,  $L=R(0)-1$  (normalized by the microsphere radius  $r_m$ ) is found by numerical solution of Eq. (13) using the appropriate anchoring angle  $\theta^*$  for the initial condition  $R(\theta=\theta^*)=1$  and followed by the calculation of the cloud extremity position:  $R(0)=R(\theta=0)$ .

### 3.2.3. Comparison “theory-experiments”

For the sake of brevity, we omit here the concentration dependency of the cloud size and shape and focus our attention on the Mason number dependencies.

Theoretical and experimental dependencies of the cloud length on the Mason number are presented in Figure 14 for both orientations of the magnetic field. In the considered range of Mason numbers  $0.05 < Ma_n < 0.45$ , the length of both front and back clouds gradually decreases with the Mason number. This is explained by increasing hydrodynamic forces which tend to wash the nonoclusters away from the cloud surface. A size difference of the front and the rear clouds in the longitudinal field is explained by a higher particle flux captured by the front cloud on the one hand, and by apparently stronger tensile hydrodynamic forces on the tapered end of the back cloud [cf. Figs. III-24h-i] on the other hand. We see that the theory predicts semi-quantitatively the decreasing trend of the Mason number dependence and captures the difference between the sizes of both clouds. The predictions of the front cloud size are carried out without adjustable parameters, while the back cloud size is calculated using the value  $c=1.6$  of the adjustable parameter intervening into Eq. (17b). Surprisingly, the size of the clouds in the transverse magnetic field is only slightly smaller than the front cloud size in the longitudinal field. This is maybe connected to the nearly the same hydrodynamic forces acting on the nanoparticles on the cloud surface in both configurations. A precise calculation of the flow field could clarify this point in future.

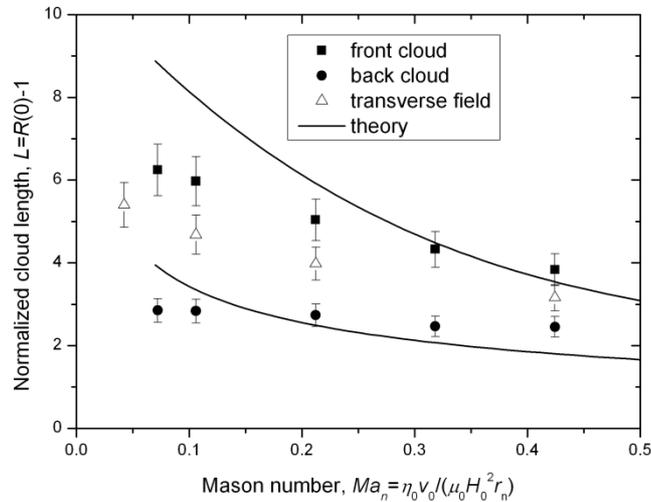
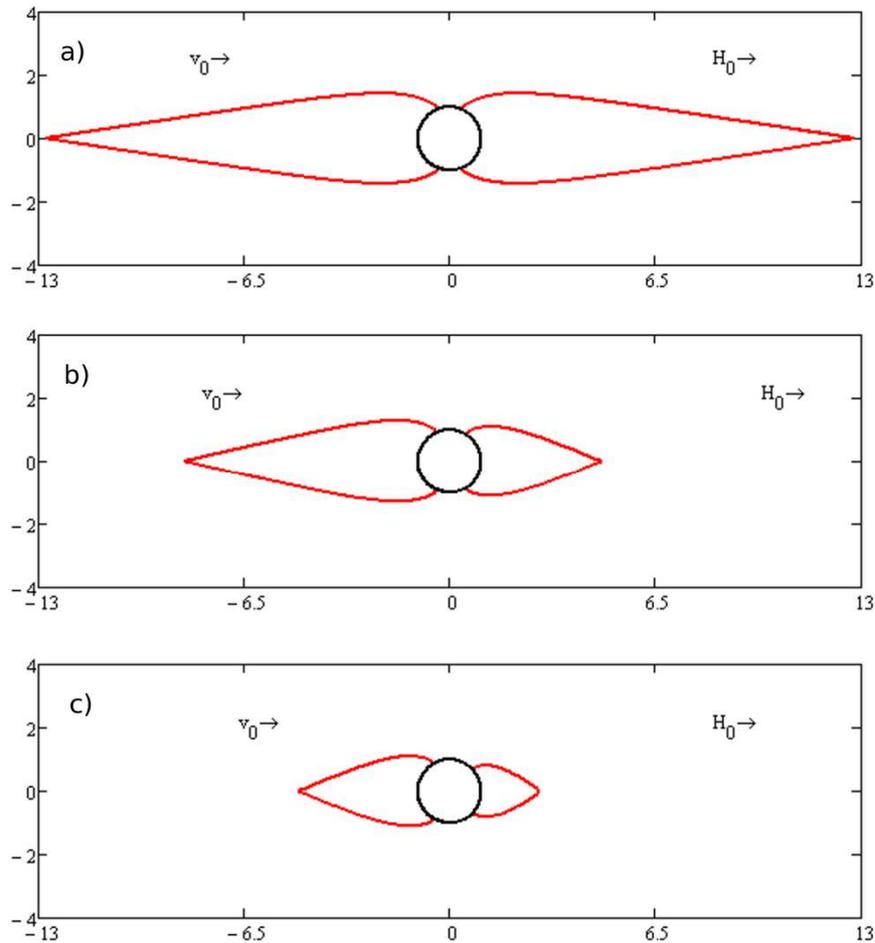


Figure 14: Theoretical and experimental dependencies of the normalized cloud length on the Mason number. Experiments are carried out by varying the suspension speed at a fixed applied magnetic field,  $H_0=12$  kA/m. The initial volume fraction of the nanocluster suspension is  $\Phi_0=0.64\%$ .

The steady-state cloud shapes calculated for the longitudinal field using the equation (13) along with the appropriate anchoring angles [Eqs. (17)] are shown in the Figure 15 for different Mason numbers. The Figure 15a corresponds to the cloud shape in absence of flow at the anchoring angle  $\theta^* \approx 70^\circ$ . Both clouds attached to the microparticle are identical. The cloud shape is quite sharp and strongly extended along the applied field in accordance to the

energy minimization principle. The Figures 15b and 15c illustrate the clouds in the longitudinal field at Mason numbers  $Ma_n=0.1$  and  $0.4$ . Now, the front clouds appear to be bigger and longer than the back clouds in accordance with experimental observations. With increasing Mason numbers, the back cloud shape become smoother. The size of the both clouds decreases with the Mason number.



*Figure 15: Calculated shape of the nanocluster clouds attached to a microparticle in the presence of an external magnetic field oriented horizontally. The figure (a) shows the clouds in the absence of flow, at  $Ma_n=0$ . The figures (b) and (c) show the clouds under the flow realized from the right to the left in the direction of the magnetic field at Mason numbers  $Ma_n$  equal to 0.1 and 0.4.*

In summary, the model captures main features of the shape and size of the clouds observed in experiments, apart from the conical spikes attributed to the surface instability [cf. Fig. III-24 f-i]. The model is incapable of describing the concentration dependence of the cloud size under flow. At high enough particle concentrations and low enough speeds, the nanocluster aggregates may settle before arriving to the microsphere. This considerably reduces the amount of captured particles, thus the cloud size. On the contrary, at low enough

concentrations, the phase separation does not take place also resulting in a strong decrease of the cloud size. These two factors hamper the effective development of the model.

## 4. FILTRATION OF NANOCLOUDS THROUGH A MAGNETIC POROUS MEDIUM

In this Section we present a study of nanoclusters' accumulation around multiple magnetized collectors – a packed bed of microspheres. The nanoclusters suspension flows through a porous medium in the presence of an external magnetic field longitudinal to the flow. Two experiments have been carried out. In the first one, the suspension enters the filter at the constant concentration and we follow the temporal evolution of the concentration at the filter outlet (open circuit). The outlet concentration increases progressively with the time up to the inlet value when no more particles are captured when the filter is “saturated”. In the second experiment, the suspension is continuously re-circulated through the filter (closed circuit) and we study the decrease of the particle concentration within the circuit. The second experiment is carried out at relatively high velocities more relevant for the practical applications. Therefore, in this Section, we shall focus our attention on the closed circuit keeping in mind that the physics of particle capture is independent of the circuit design at the given range of the experimental parameters.

We start with description of the experimental setup (Section 4.1). Then, in the Section 4.2, we develop a theoretical model allowing predictions of the capture efficiency both in microscopic (pore size) and macroscopic (whole filter) scales. Finally, in the Section 4.3 we compare experimental results with our model and establish relationships between microscopic capture mechanisms and macroscopic features of the filtration process.

### 4.1. Experimental setup

In this experiment, the nanoclusters suspension is subjected to a recirculation flow in a closed circuit containing a magnetic filter whose ends are connected with each other by flexible tubes, as depicted in Figure 16. A peristaltic pump Masterflex 7520-47 (COLE PARMER Instrument Company) is included into the circuit and ensures the flow with a constant (on a time scale of a few seconds) flow rate  $Q$  corresponding to the suspension speeds,  $u = 4Q/(\pi D_{filter}^2)$ , inside the filter, ranging from 0.03 to 0.12m/s, with  $D_{filter}$  being the filter diameter.

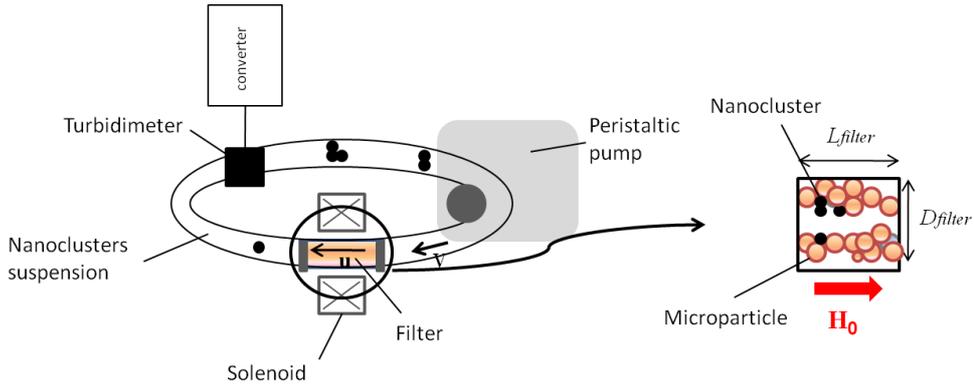


Figure 16: Sketch of the experimental setup of the continuous filtration of nanoclusters suspension through a bed of magnetized microspheres

The filter presents a cylindrical column, of a length  $L_{filter}=19.2$  mm and a diameter  $D_{filter}=6.91$  mm, and filled with nickel microspheres of a mean diameter  $d_m=45\pm 5$   $\mu\text{m}$  at a volume fraction of about 30%, which corresponds to the filter porosity  $\varepsilon\approx 0.7$ . The size of the flexible tubes connecting both filter ends is  $D_{tube}=6.35$  mm and  $L_{tube}\approx 0.6$  m. A solenoid is placed around the filter and generates a magnetic field parallel to the flow direction and having an intensity up to  $H_0=32$  kA/m. The nanocluster suspension is prepared by dilution of the steric ferrofluid (whose synthesis is described in the Section 2.1.1) by a distilled water at a solid phase concentration  $\phi_0=0.0016\%$  (or nanocluster concentration  $\Phi_0=\phi_0/\Phi_n\approx 0.0032\%$ , c.f. Eq. 2).

Once the field is applied and the flow is started, the filter becomes to capture the nanoclusters such that their concentration  $\phi$  outside the filter (in the tubes) starts to decrease with the time. The temporal evolution of the concentration is measured by a turbidimeter introduced in the circuit and transmitting the data to the personal computer. The turbidimeter Mettler Toledo DP Phototrode measures the transmittance of a light beam, which is then converted to the particle concentration  $\phi$  using an appropriate calibration curve.

In experiments, we analyse the effect of the filtration speed  $u$  and of the applied field  $H_0$  on the concentration evolution  $\phi(t)$ . A deeper understanding of the field and velocity effects on the filtration process may be achieved through theoretical considerations developed in the next Section.

## 4.2. Theory

The present theoretical model has two main goals: (a) prediction of the temporal evolution of the concentration as function of the suspension velocity and the magnetic field intensity, and (b) understanding the physical mechanism of the particle capture by a multi-collector assembly, constituting the filter. The common method to describe the physics of filtration consists of considering two different scales. In the macroscopic scale, the filter is considered as a continuum medium characterised by two phenomenological parameters: the filter efficiency,  $\Lambda$ , and the maximal retention capacity,  $\sigma_m$ . The concentration evolution inside the filter,  $\phi(t,z)$ , is described by the mass conservation. In the microscopic scale, the particle motion is considered in a pore size scale. A representative cell with a simple geometry is usually introduced to simplify the analysis at this scale (Tien and Ramaro, 2007).

Following this scheme in this Section, we establish the influence of the “particle-filter” interaction on nanocluster capture. The relationship between the filter efficiency  $\Lambda$  and the Mason number will be found. The influence of the dipolar coupling parameter  $\alpha$  will also be discussed.

### 4.2.1. Macroscopic scale

Consider filtration of a magnetic particle suspension through a cylindrical filter of a constant cross-section and having a length  $L_{filter}$ , as depicted in Figure 17. A Cartesian coordinate system is introduced with the origin O situated at the filter inlet and the axis Oz being the axis of symmetry oriented along the flow direction. The superficial velocity  $u$  (called also the filtration velocity) is constant during time  $t$  and does not vary along the Oz axis. At this macroscopic scale, we seek for the temporal evolution  $\phi(t)$  of the nanoclusters concentration without considering microscopic mechanisms of the particle capture.

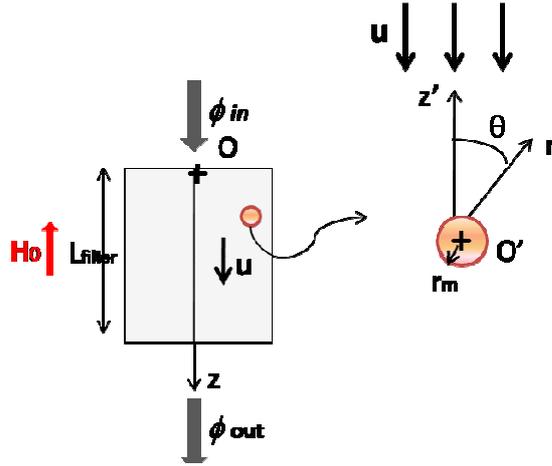


Figure 17: Problem geometry for the filtration of the magnetic particle suspension at the macroscopic (left) and the microscopic (right) scales

The starting point of the model is the particle mass conservation in the filter. The averaging of the mass balance over a representative volume at a microscopic scale gives the so-called filtration equations, describing the concentration distribution inside the filter at a macroscopic scale (Tien and Ramaro, 2007):

$$u \frac{\partial \phi}{\partial z} + q = 0 \quad (18a)$$

$$q = \frac{\partial \sigma}{\partial \tau} = \lambda u \phi F(\sigma) \quad (18b)$$

$$\tau(t, z) = t - \int_0^z \frac{\varepsilon}{u} dz \quad (18c)$$

$$F(\sigma) = 1 - \frac{\sigma}{\sigma_m} \quad (18d)$$

with  $q$  being the particle filtration rate  $q = \partial \sigma / \partial \tau$ ;  $\sigma$  is the concentration of deposited particles (ratio of the total volume of captured particles to the filter volume);  $\sigma_m$  is the maximum concentration of deposited particles at which the filter is no more able to capture additional particles and is said saturated; this quantity is called hereinafter the retention capacity;  $\tau$  is the so-called corrected time;  $\varepsilon$  is the filter porosity;  $\lambda$  is the phenomenological filter coefficient corresponding to the capture efficiency of a clear filter;  $F(\sigma)$  is the correction factor taking into account a decrease of the capture efficiency with a progressive particle deposition on the filter elements.

For the specific form of the phenomenological law (18b) of the filtration rate, the system of partial differential equations (18a)-(18b) can be approximated by a system of ordinary differential equations, as follows (Herzig and al., 1970):

$$\frac{\partial \sigma}{\partial z} = -\lambda F(\sigma)\sigma \quad (19a)$$

$$\frac{d\sigma_{in}}{d\tau} = u\lambda F(\sigma_{in})\phi_{in}(\tau) \quad (19b)$$

$$\frac{\phi(\tau, z)}{\phi_{in}(\tau)} = \frac{\sigma(\tau, z)}{\sigma_{in}(\tau)} \quad (19c)$$

where  $\phi_{in}$  and  $\sigma_{in}$  are concentrations of non-captured and deposited particle at the filter inlet.

In the case of the closed circuit [Fig. 16], the filter outlet is connected to the filter inlet such that the particle concentration inside the connected tube decreases progressively with time as the particles are retained in the filter. The velocity  $u_{tube}$  is constant along the tube at a nearly constant flow rate provided by the peristaltic pump. The particle flux balance along the connecting tube implies that the particle concentration at the filter outlet at the moment  $t$  is the same as the particle concentration at the filter inlet at the time  $t + \delta$ , with  $\delta = L_{tube} / u_{tube}$  being the transit time along the connecting tube of a length  $L_{tube}$ , in other words,  $\phi_{out}(t) = \phi_{in}(t + \delta)$ .

Thus, the following initial conditions should be associated to the filtration equations (19):

$$\sigma(\tau, z = 0) = \sigma_{in}(\tau) \quad (20a)$$

$$\sigma_{in}(\tau = 0) = 0 \quad (20b)$$

$$\phi_{out}(t) = \phi_{in}(t + \delta) \Rightarrow \phi_{out}(\tau) = \phi_{in}(\tau + \Delta) \quad (20c)$$

$$\phi_{in}(\tau = 0) = \phi_0 \quad (20d)$$

where  $\phi_0$  is the initial particle concentration in the circuit,  $\Delta = V_{tot} / Q$  is the walk time that the particle put to run the full cycle,  $V_{tot} = V_{tube} + \varepsilon V_{filter}$  is the circuit volume and  $Q = \pi D_{filter}^2 u / 4$  is the flow rate. The walk time  $\Delta$  is found by the equation 18c in which  $t$  is replaced by  $\delta$  and  $z$  by  $L_{filter}$ . The filter porosity  $\varepsilon$  and the filtration velocity  $u$  are considered to be constant.

An analytical solution of the system (19)-(20) can be obtained in the limiting case of high velocities resulting in relatively low filter efficiency,  $\Lambda = \lambda L_{filter} \ll 1$ , and in a large number of circulation cycles, or equivalently,  $\Delta / \tau \ll 1$ . This situation is practically relevant and the formulated restrictions are satisfied in most of our experiments. The second restriction

allows us to develop the inlet particle concentration  $\phi_{in}(\tau + \Delta)$  in a power series on  $\Delta$  keeping only the first two terms:

$$\phi_{in}(\tau + \Delta) = \phi_{in}(\tau) + \frac{d\phi_{in}}{d\tau} \Delta + o(\Delta^2) \quad (21)$$

Substituting the last equation into the system of equations (20), we obtain, after some mathematics, the following solution for the temporal evolution of the inlet particle concentration for the closed circuit:

$$\frac{\phi_{in}}{\phi_0} = \frac{\gamma_2 \exp(-\kappa\gamma_2\Lambda T)}{1 - (1 - \gamma_2) \exp(-\kappa\gamma_2\Lambda T)} \quad (22)$$

Here  $T = u\tau / L_{filter} \approx ut / L_{filter} - \varepsilon$  is the dimensionless time scaled by the time of the particle walk along the filter,  $\kappa = V_{filter} / V_{tot} = V_{filter} / (V_{tube} + \varepsilon V_{filter})$  is the geometrical parameter of the circuit and  $\gamma_2$  is the dimensionless retention capacity of the filter related to the dimensional retention capacity  $\sigma_m$  by the expression:  $\gamma_2 = 1 - \phi_0 / (\kappa\sigma_m)$ .

Note that the time dependency of the particle concentration at any other point in the circuit (for instance at the location of the turbidimeter) can be easily obtained from the  $\phi_{in}(t)$  dependency by an appropriate time shift, similar to the one used in Eq. (20c). However at the considered time scale,  $\tau \gg \Delta$ , the concentration varies slowly with time. Therefore its value at a given time  $\tau$  (or  $t$ ) can be estimated at any point of the circuit by Eq. (22) without applying a time shift.

The theoretical time dependencies of the particle concentration in the closed circuit are plotted in Figure 18 in a logarithmic scale, for  $\kappa = 3.79 \cdot 10^{-2}$  and for different values of the parameters  $\Lambda$  and  $\gamma_2$ .

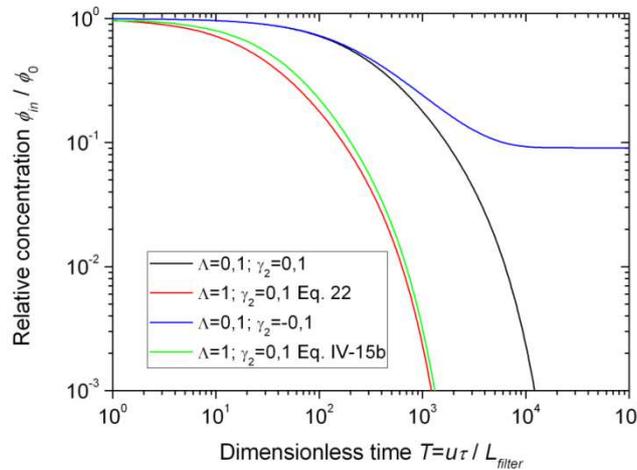


Figure 18: Theoretical time dependencies of the particle concentrations for the closed circuit for different values of  $\Lambda$  and  $\gamma_2$

With an increase of the filter efficiency  $\Lambda$  (whose microscopic origin will be discussed in the Section 4.2.2) the curves are shifted to the smaller times, the filtration accelerates. The retention capacity  $\gamma_2$  affects the filtration behaviour at longer times. When  $\gamma_2 > 0$ , or  $\phi_0 < \kappa\sigma_m$ , the filter can retain all the particles initially present in the circuit. The concentration gradually decreases with time and tends to zero. For  $\gamma_2 < 0$  or  $\phi_0 > \kappa\sigma_m$ , the filter retention capacity is insufficient; the filter cannot retain all the particles, it saturates leaving a certain amount of particles in the connecting tubes. This amount corresponds to the final relative concentration equal to:  $\phi/\phi_0 = \gamma_2/(\gamma_2 - 1) > 0$ . The difference between both behaviours is clearly distinguished in Figure 18: see the black curve for  $\gamma_2 = 0.1$  and the blue curve for  $\gamma_2 = -0.1$ .

A comparison between the approximate solution (22) (assumption  $\Lambda \ll 1$ , red curve in Fig.18) and a more precise solution [cf. Eq. IV-15b, green curve] shows that the range of validity of Eq. (22) may be extended at least until  $\Lambda = 1$ .

#### 4.2.2. Microscopic scale

Firstly, we need to relate the efficiency of the clear filter  $\Lambda$  to the capture efficiency of a single collector  $e_{coll}$ . The first quantity follows from the phenomenological equation (18b) for the filtration rate  $q$  for the clear filter (at  $F(\sigma) = 1$ ), namely:  $\Lambda \equiv \lambda L_{filter} = q L_{filter} / (u\phi)$ . The filtration rate  $q$  is alternatively defined as a product of the collector number density  $n_{coll}$  and the particle flux  $J_{capt}$  captured by one collector, which gives:  $\Lambda = n_{coll} J_{capt} L_{filter} / (u\phi)$ . The second quantity,  $e_{coll}$ , is defined as the ratio between the captured particle flux  $J_{capt}$  and the particle flux  $J_{proj} = \phi u \pi r_m^2$  arriving on the collector in the projected area of the collector:  $e_{coll} = J_{capt} / (\phi u \pi r_m^2)$ , where  $r_m$  is the collector radius. Elimination of  $J_{capt}$  between  $\Lambda$  and  $e_{coll}$  allows one to find the following relationship between these both quantities (Tien and Ramaro, 2007):

$$\Lambda = \frac{3}{4} (1 - \varepsilon) \frac{L_{filter}}{r_m} e_{coll} \quad (23)$$

Secondly, the capture efficiency  $e_{coll}$  of a single collector depends on the nature of interactions between the nanoclusters and the collector, as well as on the geometrical arrangement of the collectors. The easiest approach consists to neglect the presence of neighbouring collectors and consider an isolated collector placed into an effective medium and subjected to a Stokes flow with the velocity at the infinity equal to the superficial velocity  $u$  in the porous medium.

Using this approach, Friedlander and al. (1981) have found the capture efficiency of an isolated magnetized microsphere as function of the flow speed and the applied field. However, their solution is restricted to weak velocities and to limited values of the particle magnetic susceptibility. Therefore, we have to carry out new simulations for a wider range of speeds, or rather Mason numbers, encountered in our experiments. To this purpose, we apply the trajectory analysis, which simulates the particle motion around a spherical collector.

The problem geometry is presented on the right side of the Figure 17. The suspension flows around a microsphere having a speed  $u$  at the infinity. An external uniform magnetic field, of an intensity  $H_0$ , is longitudinal to the main flow. We introduce a polar coordinate system  $(r, \theta)$  whose origin  $O'$  coincides with the microsphere's center and the polar angle is counted in the clockwise direction from the  $Oz'$  axis opposite to the flow direction. Due to demagnetizing effects, the microsphere perturbs the magnetic field lines around it and creates the field gradients in the vicinity of its surface. These field gradients exert a force on the magnetic nanoclusters arriving with the suspension flow. Some of them will be entrapped by the microsphere.

The trajectory analysis is based on the forces balance acting on the nanoclusters. We neglect the gravity and colloidal forces. The Brownian motion of the nanoclusters is also neglected as compared to the magnetic forces because of sufficiently high values of the dipolar coupling parameter,  $\alpha > 5$ , encountered in experiments. In this first approximation, we suppose that the nanoclusters do not aggregate under magnetic interactions. However this last hypothesis will be revisited in the Section 4.3 when the theory is compared with the experiments. Under these conditions, the hydrodynamic and magnetic forces are dominant. In addition to it, the filtration velocities remain relatively weak such that inertia effects are neglected and the hydrodynamic force is defined by the Stokes equation. The force balance reads:

$$6\pi\eta_0 r_n (\mathbf{v} - \mathbf{v}_n) + \frac{3}{2} \mu_0 \beta_n V_n \nabla H^2 = 0 \quad (24)$$

where  $\eta_0$  is the solvent (water) viscosity;  $r_n$  and  $V_n$  are the nanocluster radius and volume, respectively;  $\beta_n = \chi_n / (\chi_n + 3) \approx 0.75$  is the magnetic contrast factor,  $\chi_n \sim 9$  is the nanocluster magnetic susceptibility;  $\mathbf{v}_n$  and  $\mathbf{v}$  are the nanocluster velocity and the velocity of the suspending liquid at the nanocluster location;  $H$  is the absolute value of the magnetic field intensity at the nanocluster location.

Using the classical solutions of the Stokes and magnetostatics equations for the velocity and field distributions (Happel and Brenner, 1983 ; Rosensweig, 1985), the force balance (24) is transformed, after some algebra, to the following initial value problem describing the particle trajectories:

$$\frac{d\theta}{d\hat{r}} = \frac{1}{\hat{r}} \frac{\hat{v}_\theta + Ma_f^{-1} \cdot \nabla_\theta \hat{H}^2}{\hat{v}_r + Ma_f^{-1} \cdot \nabla_r \hat{H}^2} \quad (25a)$$

$$\lim_{\hat{r} \rightarrow \infty} \theta = \frac{\rho_0}{\hat{r}} \quad (25b)$$

Here  $\hat{r} = r/r_m$  is the dimensionless radial coordinate scaled by the microsphere radius  $r_m$ ;  $\hat{v}_i$  and  $\nabla_i \hat{H}^2$  ( $i = r, \theta$ ) are the components of the dimensionless velocity and the dimensionless field gradient along the  $i^{\text{th}}$  coordinate axis of the polar coordinate system, respectively; these quantities are given as function of  $\hat{r}$  and  $\theta$  by Eqs. IV-20 and IV-21 of the Chapter IV;  $\rho_0$  is the dimensionless distance (normalized by the microsphere radius) between the starting point of the particle trajectory and the axis of symmetry; this point is taken far upstream of the microsphere. The equation (25a) introduces a new Mason number  $Ma_f$  characterizing the ratio of the hydrodynamic and magnetic forces acting on magnetic particles at a distance  $r_m$  from the microsphere surface. This number is related to both previously introduced Mason numbers  $Ma_n$  and  $Ma_m$  [Eqs. 15] by the following equation:

$$Ma_f \equiv \frac{3\eta u r_m}{\beta_n \mu_0 H_0^2 r_n^2} = \frac{3}{\beta_n} \frac{r_m}{r_n} Ma_n = \frac{3}{\beta_n} \left( \frac{r_m}{r_n} \right)^2 Ma_m \quad (26)$$

Due to a high ratio between the collector ( $r_m$ ) and the nanocluster ( $r_n$ ) sizes, the following inequality holds:  $Ma_f \gg Ma_n \gg Ma_m$ .

The initial value problem (25) is solved numerically for the function  $\theta(\hat{r})$  describing the particle trajectory at a given value  $\rho_0$  of the starting point. We vary the value  $\rho_0$  in a wide range to obtain a series of the particle trajectories. The nanocluster trajectories calculated for a Mason number  $Ma_f = 10^3$  are plotted in Figure 19. The trajectory with the starting points  $\rho_0 < 0.16$  arrives on the collector indicating that the nanocluster has been captured by the microsphere. The trajectories at  $\rho_0 > 0.16$  do not intercept the microsphere surface and continue far downstream of the collector; the nanoclusters describing these trajectories are not captured. The red trajectory for  $\rho_0 = \rho_c = 0.16$  is the so-called critical trajectory separating the fluxes of captured and non-captured particles. The starting point location of the critical

trajectory is referred to as the capture radius. The cross-section area of the radius  $\rho_c$  is called the capture cross-section.

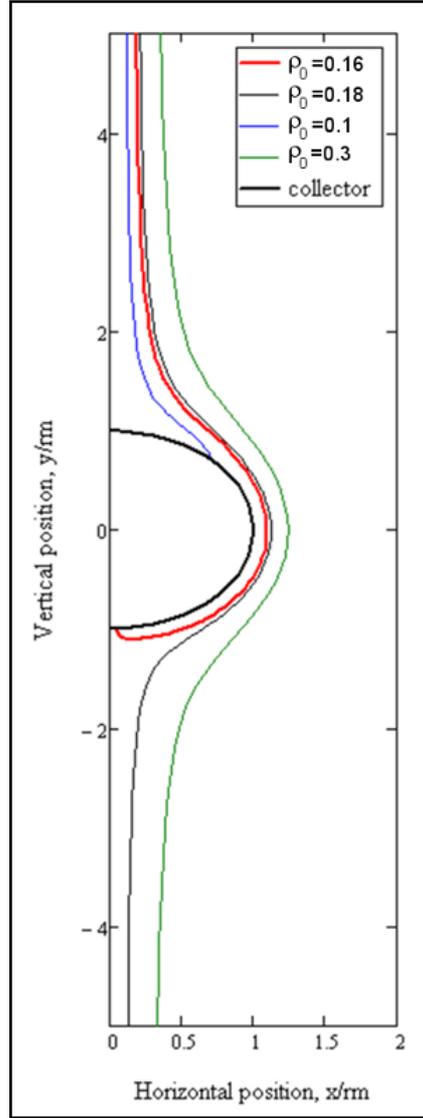


Figure 19: Nanocluster trajectories around an isolated spherical collector in the presence of a flow oriented downwards and under the longitudinal external magnetic field

We find the critical trajectory and the capture radius,  $\rho_c$ , from the numerical resolution of the equations (25) at different values of the Mason number. The flux of captured nanoclusters is then calculated from the capture cross-section,  $J_{capt} = \phi u \pi (r_m \rho_c)^2$ , and the collector efficiency is finally determined as  $e_{coll} = J_{capt} / (\phi u \pi r_m^2) = \rho_c^2$ , keeping in mind that the capture radius  $\rho_c$  is normalized by the microsphere radius  $r_m$ .

The Figure 20 shows the capture efficiency of an isolated collector as function of Mason number. We observe a decreasing trend of the capture efficiency with the Mason number because of increasing importance of the hydrodynamic forces.

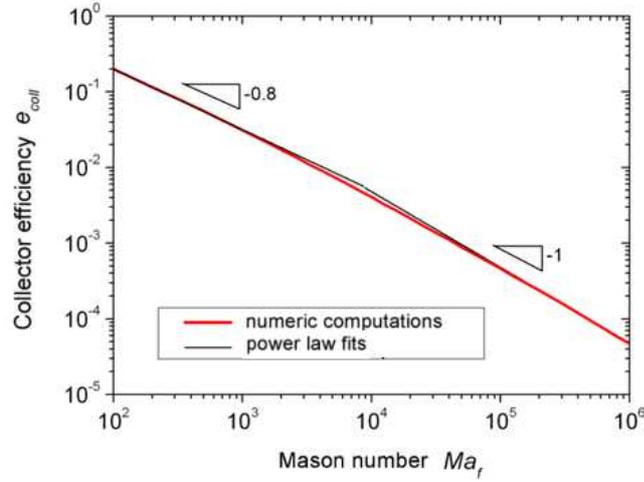


Figure 20: Theoretical dependency of the efficiency of an isolated collector on the Mason number. Two power-law fits [Eqs. 27] of the theoretical curve are represented by the black lines having the slopes  $-0.8$  and  $-1$ .

In the wide range of Mason numbers used in our experiments, the capture efficiency of the isolated collector,  $e_{coll}$ , and of the whole filter,  $\Lambda$ , are successfully fitted by a power law, as follows:

$$e_{coll} = \begin{cases} 8.0Ma_f^{-0.8} & \text{at } 10^2 < Ma_f < 10^4 \\ 48Ma_f^{-1} & \text{at } Ma_f > 10^4 \end{cases} \quad (27)$$

$$\Lambda = \begin{cases} \frac{3}{2}(1-\varepsilon)\frac{L_{filter}}{2r_m}8.0Ma_f^{-0.8} & \text{at } 10^2 < Ma_f < 10^4 \\ \frac{3}{2}(1-\varepsilon)\frac{L_{filter}}{2r_m}48Ma_f^{-1} & \text{at } Ma_f > 10^4 \end{cases} \quad (28)$$

Beyond this range, we recover the behaviour  $e_{coll} \propto Ma_f^{-0.5}$  predicted by Friedlander and al. (1981) for weak Mason numbers,  $Ma_f < 1$ .

The microscopic model described in this Section relates the capture efficiency of the whole filter  $\Lambda$  to the Mason number. The full description of the filtration process requires a relationship between the retention capacity of the filter  $\sigma_m$  or  $\gamma_2$  and the Mason number. However, we do not pursue this goal because this quantity cannot be precisely determined by fitting the experimental curves and we were unable to measure it independently. We suppose that the retention capacity decreases with the Mason number because of the same reason governing the cloud size decrease in experiments with isolated collectors [cf. Section 3.2.3]:

as the Mason number increases, the nanoclusters are more easily washed away from the surface of their built-ups around the collectors.

### 4.3. Experimental results and comparison with the theory

Recall that in experiments, the nanoclusters suspension flows through a closed circuit and passes several times through the filter. When the nanoclusters are progressively captured by the filter, their concentration  $\phi$  decreases with time in all points of the circuit and in particular at the filter inlet. The initial concentration is equal to  $\phi_0=0.0016\%$ .

In Figure 21, we plot the relative concentration of nanoclusters,  $\phi/\phi_0$ , as function of the dimensionless time  $T$ . The Figure 21a shows the curves for the fixed magnetic field, of an intensity  $H_0=16$  kA/m, and for three different velocities. As the velocity increases, the curves are shifted to longer times, so the filtration slows down. The time required to remove a half of the particles from the circuit, i.e. to achieve the value  $\phi/\phi_0=0.5$ , increases from  $T\sim 600$ s for  $u=0.03$  m/s to  $T\sim 3000$  for  $u=0.12$  m/s.

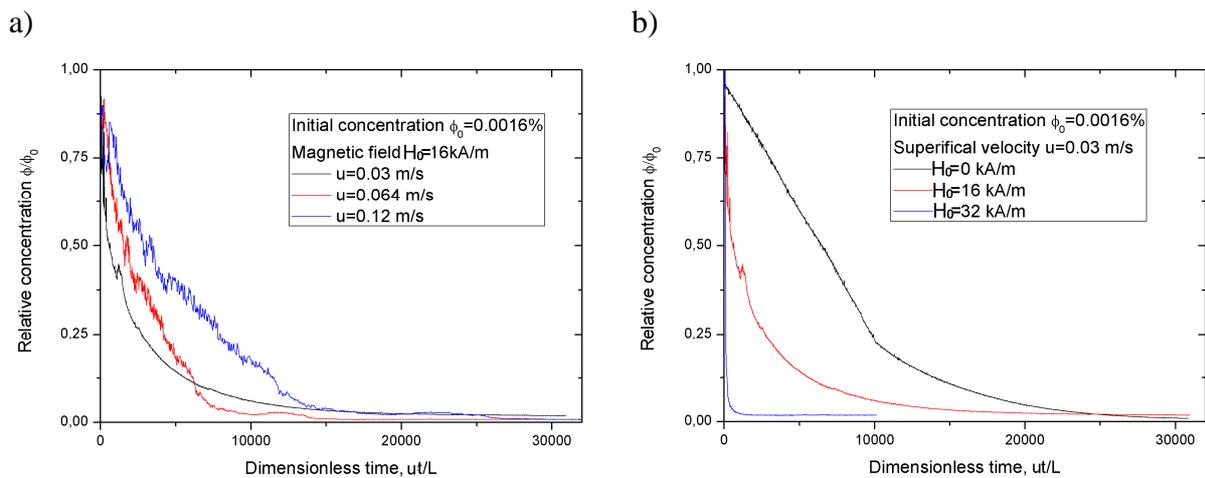


Figure 21: Dimensionless experimental time-dependencies of the concentration for a closed circuit: (a) fixed magnetic field,  $H_0=16$  kA/m and (b) fixed velocity,  $u=0.03$ m/s.

The time dependencies of the concentration are shown in the Figure 21b for three values of the magnetic field at a fixed superficial speed,  $u=0.03$  m/s. We see that the nanoclusters are captured even in the absence of the magnetic field; this capture takes place likely because of van der Waals interaction and/or weak magnetic attraction between nanoclusters and microspheres caused by a relatively weak remnant magnetization of the latter. However, the filtration becomes much more intense in presence of the magnetic field. The time required to capture a half of the particles from the circuit (at  $\phi/\phi_0=0.5$ ) is equal to  $T\sim 6500$ s for  $H_0=0$  kA/m, to  $T\sim 600$ s for  $H_0=16$ kA/m and to  $T\sim 100$ s for  $H_0=32$  kA/m. We

conclude therefore that the magnetic interactions dominate over colloidal ones at magnetic fields  $H_0 \geq 16 \text{ kA/m}$ . To check if all nanoclusters were removed from the circuit at the end of the filtration, the samples are analyzed by the dynamic light scattering (DLS). All the experiments at non zero magnetic field showed transparent samples at the end of filtration, and the DLS did not detect particles in the sub-micron size range. The suspension was therefore filtrated until a concentration below the detection limit of the DLS device equal to  $10^{-6} \text{ vol.}\%$  or  $5 \cdot 10^{-5} \text{ g/l}$ .

The curves of the Figure 21 show that the filtration process accelerates as the Mason number  $Ma_f \propto u / H_0^2$  decreases, in qualitative accordance with the theory [Section 4.2.2]. As the filtration speed decreases, the nanoclusters have enough time to enter into contact with the microsphere and therefore be captured. Furthermore, as the magnetic field increases, the attraction between both species is amplified.

The capture efficiency  $\Lambda$  of the clean filter can be obtained by fitting the experimental curves  $\phi(t)$  with the macroscopic filtration law [Eq. 22]. Such a fit is shown in the Figure 22a for the fixed magnetic field  $H_0=16 \text{ kA/m}$  and different velocities and in the Figure 22b for the fixed velocity  $u=0.03 \text{ m/s}$  and different magnetic fields. Firstly, we remark that the macroscopic filtration law [Eq. 22] agrees with the experiments.

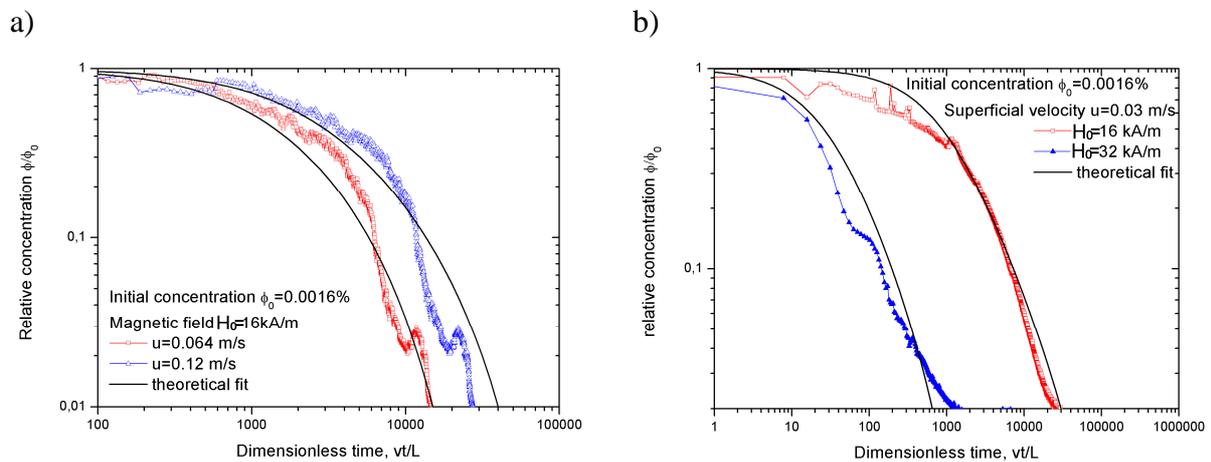


Figure 22: Fit of experimental time dependencies of the concentration by the macroscopic filtration law: (a) constant field and varying speeds; (b) constant speed and varying fields.

The Figure 23 shows the experimental dependency of the capture efficiency  $\Lambda$  (drawn from the fit of the experimental curves) on the Mason number. The experimental dependency is compared with the theoretical one (found from the efficiency of an isolated collector, Eq. 27) in the same Figure. As inferred from this Figure, the experimental capture efficiency

undergoes a rather strong decrease at weak Mason number  $Ma_f < 10^4$ , followed by a slower decrease at higher Mason numbers,  $Ma_f > 10^4$ . The strong decrease of the efficiency occurs in the range of the magnetic fields values  $16 < H_0 < 32$  kA/m. Microscopic visualisations and analysis of the suspension phase diagram [cf. Figure 5] show that the suspension undergoes a “gas-liquid” colloidal phase transition at the magnetic field about  $H_0 = 20$  kA/m and at the considered solid phase concentration  $\phi_0 = 0.0016\%$ . This transition is manifested by a formation of nanocluster aggregates in the suspension bulk. The aggregates have a bigger size than the isolated nanoclusters, so they are more efficiently captured by the filter collectors. The phase separation does not take place at  $H_0 = 16$  kA/m such that the capture efficiency is drastically decreased as compared to that at  $H_0 = 32$  kA/m (compare the first labelled point with the last three points in Figure 22). Our model does not take into account eventual aggregation of nanoclusters, so we should not compare the first experimental point with experiments, keeping in mind that the physics of capture is much more complicated than that described by the model.

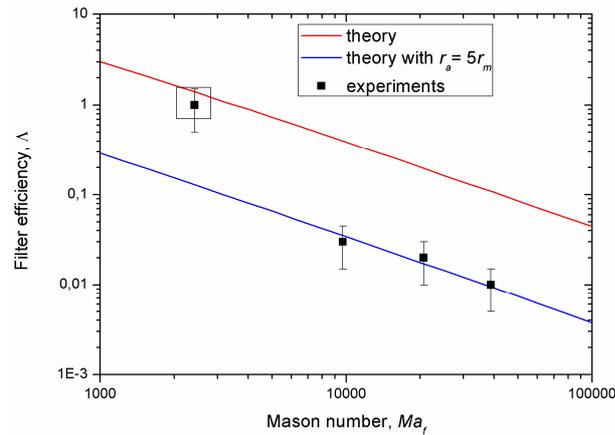


Figure 22: Comparison between the theoretical and experimental capture efficiency as function of Mason number

We notice that the theory based on approximation of isolated nanoclusters (red curve) overestimates the capture efficiency by a one order of magnitude for  $Ma_f > 10^4$ . This discrepancy could be explained by formation of collector agglomerates inside the filter because of, for instance, magnetic interactions between them. Such a reorganisation is possible in our filter of the porosity  $\varepsilon \approx 0.7$ . This would restrict the penetration of nanoclusters inside the agglomerates. At this condition, the elementary collector is no more a microsphere of a radius  $r_m$  but an agglomerate (composed of several microspheres) an effective size  $r_a > r_m$ . The formation of agglomerates would reduce the effective number of individual collectors and would decrease the filter efficiency. The simplest way to take into account this effect in

our theory consists of replacing  $r_m$  by  $r_a$  in equations (26)-(28). This leads to the following expressions for the filter efficiency:

$$\Lambda_a = \begin{cases} \frac{3}{2}(1-\varepsilon)\frac{L_{filter}}{2r_a} 8,0 \left( \frac{3\eta ur_a}{\beta\mu_0 H_0^2 r_n^2} \right)^{-0.8} = \left( \frac{r_a}{r_m} \right)^{-1.8} \Lambda & \text{at } 10^2 < Ma_f < 10^4 \\ \frac{3}{2}(1-\varepsilon)\frac{L_{filter}}{2r_a} 48 \left( \frac{3\eta ur_a}{\beta\mu_0 H_0^2 r_n^2} \right)^{-1} = \left( \frac{r_a}{r_m} \right)^{-2} \Lambda & \text{at } 10^4 < Ma_f < 10^6 \end{cases} \quad (29)$$

where the capture efficiency  $\Lambda$  is defined by the equations (28).

Choosing the ratio  $r_a/r_m \sim 5$ , we manage to superimpose the corrected theoretical curve (blue curve, Eq. (29)) with the three experimental points obtained for the magnetic field  $H_0=16$  kA/m. Thus, the corrected theory is capable to predict the behaviour of the filter efficiency as function of the Mason number at low enough magnetic fields (or dipolar coupling parameters  $\alpha$ ), for which there is no phase separation in the suspension bulk.

Finally note that the experiments in an open filtration circuit (not considered in this summary), conducted at extremely low filtration speeds, have shown that the capture efficiency is independent of the Mason number at the following set of the experimental parameters:  $5 < Ma_f < 60$ ,  $5 < \alpha < 20$  and  $\phi=0.32\%$ . At the present time, we do not interpret this behavior, keeping in mind that such a range of weak Mason numbers is out of practical interest.

## 5. PRELIMINARY RESULTS ON NICKEL ADSORPTION ONTO IRON OXIDE NANOCLUSTERS

In the last two Sections, we have studied the nanocluster capture by a single magnetized microparticle and by a porous medium composed of numerous microparticles. As already mentioned, such magnetic separation can be efficiently used in water purification systems. The pollutant is adsorbed onto the nanocluster surface, and the nanoclusters are removed from the water flux by magnetized collectors. In the present Section we shall describe preliminary results on the inorganic pollutant adsorption on the iron oxide nanoclusters covered by a double layer of oleic acid. A model pollutant, the nickel ion  $Ni^{2+}$ , is chosen for this study. This pollutant is cancerous and the European Parliament establishes the threshold for the maximal concentration of nickel ions of 20  $\mu\text{g/l}$  in drinking water.

This Section is organized as follows. The experimental technique for the adsorption measurements will be described in the Section 5.1. A general information on adsorption

equilibrium will be revised in the Section 5.2. Experimental results on nickel adsorption onto nanocluster surface and a possible adsorption mechanism will be discussed in the Section 5.3.

## 5.1. Experimental setup

To study the nickel adsorption onto the nanoclusters covered by a double layer of oleic acid we mix a nickel solution with the suspension of nanoclusters.

The powder of nickel salt  $\text{NiCl}_2$  is dissolved in water MilliQ at different molar concentrations of nickel  $\text{Ni}^{2+}$  ions, within the range :  $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} < C_{\text{tot}} < 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ . The solution volume is 10 mL.

The nanoclusters suspension is prepared by dilution of the improved steric ferrofluid (whose synthesis is described in the Section 2.1 and characterization – in the Section 2.2) with distilled MilliQ water to obtain the mass concentration of the solid phase of 0.1 g/L. Recall that the nanoclusters have a mean diameter of  $d_n \approx 35 \text{ nm}$ . The first surfactant layer is formed by oleic acid chemically grafted onto the nanoparticle surface and the second layer is formed by oleate ions whose carboxylic group is oriented outwards from the particle. At basic pH, ammonium ions are present as counter-ions in the vicinity of the charged nanocluster surface.

Non-adsorbed oleate ions are inevitably present in the suspending liquid (water) because of the chemical equilibrium with oleate ions forming the second surfactant layer on the particle surface. We measure the quantity of non-adsorbed oleate by a Total Organic Carbon Analyzer (Shimadzu, TOC  $V_{\text{CSH/CSN}}$ ) and find that its concentration is about  $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ , which corresponds to the critical micelle concentration (CMC) of the ammonium oleate (Dixit and al., 1969). So, our nanocluster suspension is at the threshold of micelle formation, we expect therefore that the micelle amount (if any) is negligible in the suspension solvent.

The nickel solution and the nanoclusters suspension are mixed together. We obtain therefore 20 mL of solution containing 0.1 g/L of nanoclusters and nickel ions at a desired concentration, comprised in the range :  $1 \cdot 10^{-6} < C_{\text{tot}} < 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ . The solution is stirred during 45h and the solution pH is periodically measured during this time and readjusted to a desired constant value by adding either hydrochloric acid (to decrease the pH) or sodium hydroxide (to increase the pH). After that, the mixture is centrifuged at 16000 rpm to remove the nanoclusters. The supernatant is recuperated and the concentration of non-adsorbed nickel is measured in the supernatant using two different techniques, depending on the concentration range. The Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS, Perkin Elmer, Elan

DRCII) is used for weak nickel concentrations ( $1 \cdot 10^{-6} < C < 5 \cdot 10^{-5}$  mol/L) and the UV-visible spectrophotometry (Jenway 7310) is used for higher concentrations ( $5 \cdot 10^{-5} < C < 2 \cdot 10^{-4}$  mol/L).

For the measurements with ICP-MS, the samples are acidified with the nitric acid (1% w). For the measurements with UV-visible spectrophotometry, the samples are prepared with a specific protocol to bind the nickel with a dimethylglyoxime (Charlot, 1966). The resulting complex has a red color whose intensity is proportional to the nickel concentration.

## 5.2. Adsorption equilibrium

Before considering experimental results on the adsorption of nickel ions onto the nanocluster surface, we need to make a brief recall of the adsorption process in general.

The adsorbent species (molecules, atoms or ions) adhere to the solid surface if the energy of interaction with the adsorption sites (atoms or ions at the surface) is stronger than a few-to a dozen of  $k_B T$ . During time, adsorbent species will occupy more and more sites. In many cases, the adsorption process stops well before all species are adsorbed onto the surface. At this final stage, the dissolved species remaining in the solution are in thermodynamic equilibrium with the adsorbed species, such that their chemical potentials are the same. Thus, the relationship between concentrations of both species can in principle be found using a statistical mechanics approach, by equating the chemical potentials – somewhat similar to what we have done with magnetic nanoparticles in the Section 3.1.2.1.

From the chemists' point of view, adsorption can be regarded as a chemical reaction associated to some equilibrium constant  $k_{ads}$  (Atkins and de Paula, 2013):



with  $\equiv S$  being the adsorption site on the solid surface, L - the dissolved species in the solution and  $\equiv SL$  - the adsorbed species.

One of the simplest adsorption models is that of Langmuir considering a monolayer adsorption without interactions between the adsorbed species. Under these hypotheses, both statistical mechanics and chemical equilibrium approaches converge to the same macroscopic adsorption law referred to as Langmuir adsorption isotherm (Atkins and de Paula, 2013):

$$C_{ads} = C_{ads,max} \frac{k_{ads} C_{sol}}{1 + k_{ads} C_{sol}} \quad (31)$$

where  $C_{ads}$  is the concentration of adsorbed species per unit mass of adsorbent,  $C_{ads,max}$  is the maximal adsorption capacity of the adsorbent,  $C_{sol}$  is the solute mass concentration (g/L) and  $k_{ads}$  is the adsorption constant (L/g). This adsorption constant measures the adsorption free

enthalpy  $\Delta G_{ads}$ , which characterizes the intensity of interactions between the solid surface and the adsorbed species. The following relationship between these both quantities applies:

$$\ln(K_{ads}) = -\frac{\Delta G_{ads}}{RT} > 0 \quad (32)$$

where  $K_{ads} = k_{ads}\mu$  is the adsorption constant expressed in L/mol (keeping in mind that the standard chemical potential of the dissolved species is defined for the standard concentration of 1 mol/L),  $\mu$  is the adsorbed species molar mass (g/mol) and  $R \approx 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  is the ideal gas constant.

### 5.3. Experimental results

The adsorption tests are realized with the protocol described in the Section 5.1. Firstly, the solution pH is kept fixed and the nickel ion concentration is varied. Two pH values are chosen to compare their effect on the adsorption isotherm. Secondly, the nickel concentration is kept constant and the solution pH is varied. In both cases the adsorbent (iron oxide nanoclusters) concentration is kept fixed and equal to 0.1 g/L.

#### 5.3.1. Adsorption tests for different nickel concentrations

The nickel concentrations are varied in the range:  $1 \cdot 10^{-6} \leq C_{tot} \leq 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ . The concentration  $C_{sol}$  of non-adsorbed nickel ions remaining on solution is measured in the supernatant by the techniques described in the Section 5.1. The concentration of adsorbed nickel ions is calculated from the initial concentration  $C_{tot}$  as follows:  $C_{ads} = C_{tot} - C_{sol}$ .

The adsorption isotherm is plotted in the Figure 23. This graph represents the dependencies of the adsorbed nickel concentration  $C_{ads}$  as function of the dissolved nickel concentration  $C_{sol}$  at the thermodynamic equilibrium between both species and at two values of pH: 6.8 and 7.2.

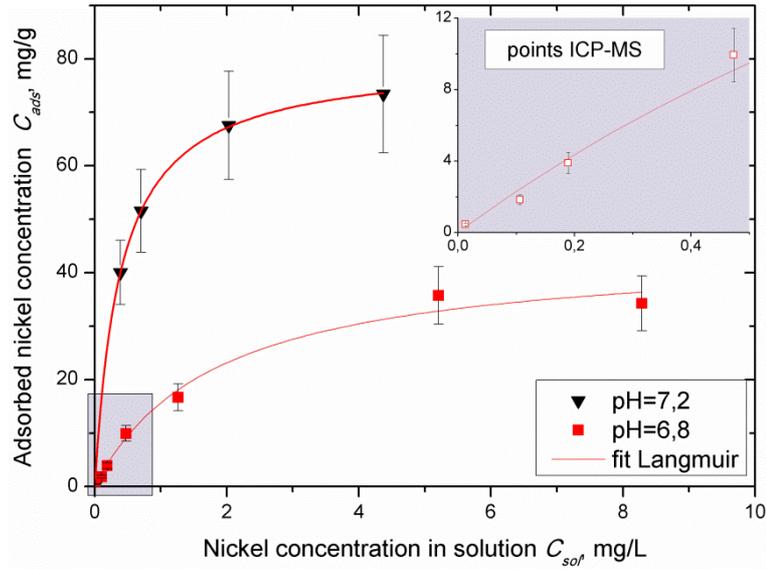


Figure 23: Adsorption isotherm of nickel ion  $Ni^{2+}$  ions onto iron oxide nanoclusters covered by a double layer of oleic acid for a contact time  $t=45h$  at  $pH=6.8$  (squares) and  $pH=7.2$  (triangles). The lines stand for a fit of experimental data by the Langmuir law [Eq. 31]. The inset shows a zoomed view of the initial part of the adsorption isotherm for  $pH=6.8$ ; experimental points in the inset were obtained by ICP-MS technique [cf. Section 5.1]

We see that the concentration of the adsorbed nickel ions increases progressively with the dissolved nickel concentration. For the  $pH=6.8$ , the adsorption isotherm seems to reach a plateau at some value of the dissolved nickel concentration. Thus, the maximal adsorption capacity is reached. We can estimate this value by fitting the experimental adsorption isotherm by the Langmuir law [Eq. 31]:  $C_{ads,max} \approx 44 \text{ mg/g}_{nanoclusters}$  at  $pH=6.8$ . For the  $pH=7.2$ , the maximal adsorption capacity is  $80 \text{ mg/g}_{nanoclusters}$ , i.e. approximately two times higher than the value at  $pH=6.8$ . A comparison with other types of magnetic nanoparticles used for extraction of nickel ions shows that our nanoclusters have a capacity 16 times higher than bare maghemite nanoparticles (Wang and al., 2010) and 4 times higher than composite of the tea waste mixed with iron oxide nanoparticles (Panneerselvam and al., 2011).

From the maximal capacity  $C_{ads,max}$  we can estimate the surface area  $S_T$  of adsorption :

$$S_T = \frac{C_{ads,max} (2s) N_A}{\mu_{Ni}} \quad (33)$$

where  $s \approx 38 \text{ \AA}$  is the cross-sectional area of an oleic acid molecule (Wooding and al., 1991),  $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  is the Avogadro number and  $\mu_{Ni} = 58.7 \text{ g/mol}$  is the nickel molar mass. The factor 2 at the area  $s$  corresponds to two oleate ions required to adsorb one nickel ion.

For  $pH=6.8$  the specific area is  $340 \text{ m}^2/\text{g}$  and for  $pH=7.2$ ,  $S_T \approx 640 \text{ m}^2/\text{g}$ . This difference for two  $pH$  value stands for the fact that the quantity of the adsorption sites on the nanocluster

surface – non-protonated oleate ions  $C_{17}H_{33}COO^-$  - depends on pH. The values of the estimated specific surface appear to be larger than that of the nanoparticles of a mean diameter  $d_n=10\text{nm}$  ( $120\text{ m}^2/\text{g}$ ). At the present time, we cannot give a grounded explanation for this discrepancy since we do not know the precise structure of the surfactant layers on the nanoparticle/nanoclusters surface. We suppose that the oleate could form hemi-micelles on the surface that would increase the effective number of adsorption sites on the surface. Formation of such hemi-micelles during adsorption of amphiphilic surfactants on a hydrophobic surface has been proved by the atomic force microscopy (Manne and al., 1994).

Tracking back to the adsorption isotherm, we remark that the slope of the curves at  $\text{pH}=7.2$  is higher than that at  $\text{pH}=6.8$ . The adsorption constants are determined by a least square fit of experimental points to the Langmuir isotherm [Eq (31)]. We obtain,  $k_{ads}=2.56\text{ L/mg}$  (or  $K_{ads}=k_{ads}\cdot\mu_{Ni}=1.5\cdot 10^5\text{ L/mol}$ ) at  $\text{pH}=7.2$  and  $0.544\cdot\text{L/mg}$  (or  $K_{ads}=3.2\cdot 10^4\text{ L/mol}$ ) at  $\text{pH}=6.8$ . From these values we can calculate the free enthalpy of adsorption,  $|\Delta G_{ads}| \approx 30\text{ kJ/mol}$  for  $\text{pH}=7.2$  and  $|\Delta G_{ads}| \approx 26\text{ kJ/mol}$  for  $\text{pH}=6.8$ . These values correspond to the adsorption energy per nickel ion of the order of  $(10-12)k_B T$ . To our opinion, such a weak value likely corresponds to the electrostatic interactions between the nickel and oleate ions, rather than to a purely chemical bonding.

Note that nickel ions can in principle be captured both by oleate ions present on the particle surface and on the free oleate ions dissolved in the solvent (water). The free oleate concentration has been found to be  $1.5\cdot 10^{-3}\text{ mol/L}$  (the value close to the CMC of ammonium oleate), so, the micelles should be absent in the solvent, or, in the worst case, their amount is negligible. This concentration corresponds to a concentration of the adsorption sites  $C_{sites}$  on the dissolved oleate equal to  $C_{sites}=7.5\cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$ . For the  $\text{pH}=7.2$ , the maximal concentration of adsorbed nickel is  $C_{ads,max}=80\text{ mg/g}$ , which corresponds to the molar concentration  $C_{Ni,max}=1.36\cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$ . This concentration appears to be much lower than the concentration  $C_{sites}$ . This could indicate that the nickel ions prefer to bind to the oleate ions on the nanocluster surface rather than to the dissolved oleate ions in the solution. At the present time, we do not have a clear explanation for such a “preference”. We can suppose that adsorption on the oleate ions immobilized on the particle surface is energetically more favorable.

The efficiency of nickel ions capture by our nanoclusters can be quantified by the so-called removal efficiency (sometimes called adsorption percentage) of nanoclusters. This quantity is introduced as the ratio between the adsorbed nickel concentration and the total nickel concentration, initially introduced into the solvent:

$$\Theta = \frac{C_{ads}}{C_{tot}} = \frac{C_{ads}}{C_{ads} + C_{sol}} \quad (34)$$

The removal efficiency as function of the total concentration of nickel is shown in the Figure 24.

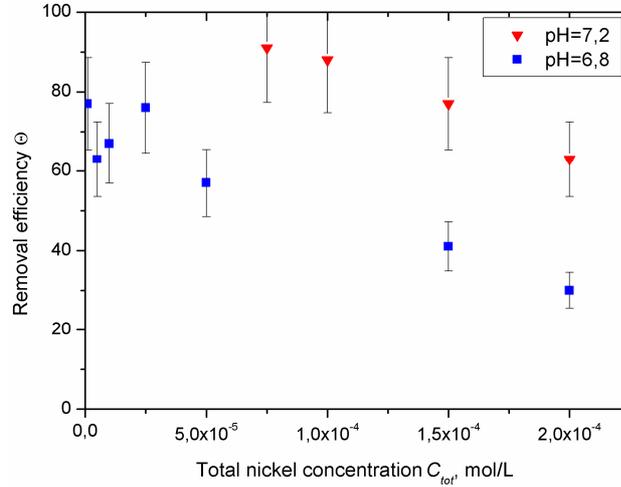


Figure 24: Removal efficiency  $\Theta$  of iron oxide nanoclusters as function of total nickel concentration

We see that at pH=6.8 and for a weak nickel concentration ( $C_{tot} \leq 2.5 \cdot 10^{-5}$  mol/L) the removal efficiency is close to 80%. When the nickel concentration increases, the removal efficiency decreases likely because the ratio of adsorption site number to the total number of nickel ions becomes smaller. At nickel concentrations  $C_{tot} \geq 1.5 \cdot 10^{-4}$  mol/L, magnetic nanoclusters precipitate when nickel ions are added to the suspension. This could probably signify that at high total nickel concentration, the overall ionic strength of the solution becomes strong enough to screen the nanocluster electric double layer and destroy their colloidal stability. Furthermore, at high concentrations, the nickel ions are expected to bind to the major part of the surface oleate ions resulting in saturation of the adsorption sites. For a pH=7.2, we achieve a somewhat higher removal efficiency, close to 90% at  $C_{tot} \leq 1.0 \cdot 10^{-4}$  mol/L.

Remarkable differences of the adsorption results for two relatively close values of pH (6.8 and 7.2) impose a separate study of the pH effect on the nickel adsorption.

### 5.3.2. Adsorption tests for different pH

These tests are carried out for a total nickel concentration  $C_{tot}=1 \cdot 10^{-4}$  mol/L and a solid phase concentration of nanocluster suspension of 0.1 g/L. The solution pH is varied in the range:  $5.8 \leq \text{pH} \leq 8.8$ . The lower bound of 5.8 is chosen to avoid the particle destabilization and the upper bound of 8.8 is taken to avoid nickel hydroxide precipitation. This precipitation

occurs near the pH of 8.5 for  $C_{tot}=1\cdot 10^{-4}$  mol/L. Therefore the results at the pH=8.8 will be interpreted with precaution. Once the nickel ions are mixed with the nanocluster suspension, the mixture is kept under stirring during one week with regular readjustment of the pH value all along the experiment.

The dependency of the removal efficiency [cf. Eq. 34] on the pH is shown in the Figure 25.

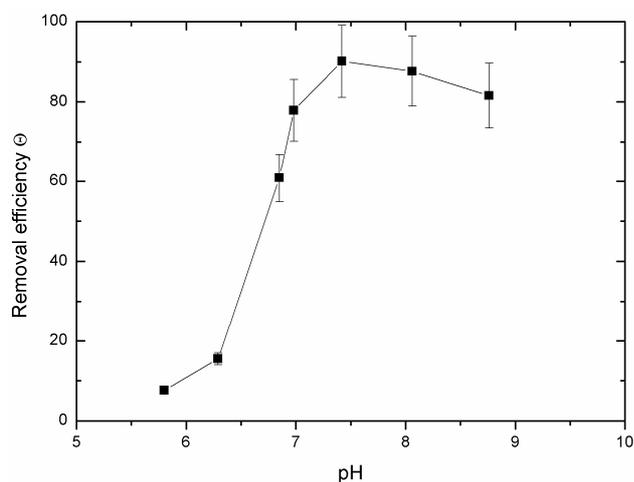


Figure 25: Removal efficiency  $\Theta$  of iron oxide nanoclusters as function of pH at a total nickel concentration  $C_{tot}=1\cdot 10^{-4}$  mol/L and the iron oxide particle concentration 0.1 g/L

For acid pH, the removal efficiency is negligible, then, it increases abruptly at neutral pH and reaches a quasi-plateau corresponding to 80-90 % of sorption at  $\text{pH} \geq 7$ . Such behaviour can be easily explained by dissociation of the oleic acid forming the second surfactant layer on the nanocluster surface. In more details, at low pH, there is an important proton ( $\text{H}^+$ ) excess. By the fact of their small size, they are strongly bound to the oleate ions and form carboxylic groups  $-\text{COOH}$ . The nickel ion cannot be adsorbed on the group  $-\text{COO}^-$  because the interaction between  $-\text{COO}^-$  and  $\text{H}^+$  is much stronger than between  $-\text{COO}^-$  and  $\text{Ni}^{2+}$ . As the pH increases, the proton concentration decreases and the carboxylic groups of the oleic acid are progressively dissociated into  $-\text{COO}^-$  ions. The quantity of oleate ions  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^-$  on the nanocluster surface increases. The number of available adsorption sites increases resulting in a removal efficiency growth. For the better understanding of the abrupt (and not gradual) increase of the removal efficiency within the pH range  $6 < \text{pH} < 7.5$ , we inspect the dissociation degree,  $\alpha_{\text{RCOOH}}$ , of the oleic acid as function of the pH. This quantity is defined as a molar ratio of dissociated molecules ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ ) to the total amount of dissociated and non-dissociated molecules. The experimental pH dependence of the dissociation degree of the oleic acid is shown in the Figure 26.

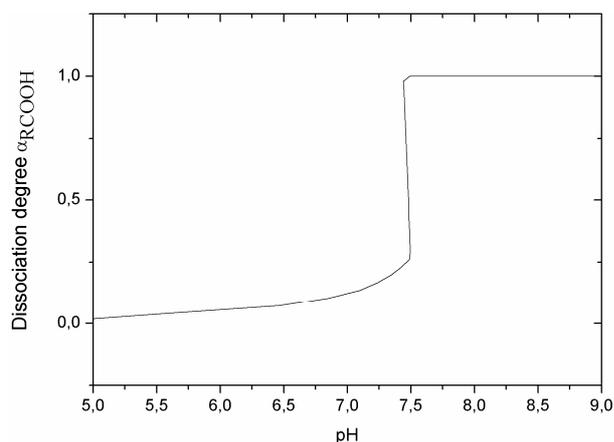


Figure 26: Dissociation degree of the oleic acid as function of pH

As inferred from this Figure, the dissociation rate is equal to unity for  $\text{pH} \geq 7.5$  which indicates that oleic acid is completely dissociated and is present in the form of negatively charged ions  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^-$  on the nanocluster surface. In this case, all oleate ions on the nanocluster surface represent available adsorption sites resulting in maximal removal efficiency. Below the  $\text{pH} \sim 7$ , the adsorption sites are partially “protonated”, i.e. protons find to oleate ions to form carboxylic groups  $\text{COOH}$ . This leads to a decrease in the removal efficiency. The abrupt decrease of the removal efficiency in the  $\text{pH}$  range  $6 < \text{pH} < 7.5$  [c.f. Fig. 25] corresponds to the jump in the dissociation degree of the oleic acid observed at  $\text{pH} \sim 7.5$ .

Finally note that the abrupt decrease of removal efficiency with a decrease in  $\text{pH}$  is an important result for practical application of our nanoclusters in water purification systems. Such  $\text{pH}$  response could be exploited to release the adsorbed metal pollutants from nanoclusters to reuse them many times in other purification cycles.

## 6. CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES

This work deals with the understanding of the mechanisms of the magnetic nanoparticle capture by isolated magnetic collectors or collectors constituting a porous medium in the presence of the magnetic field and the flow. This study has a potential application in magnetically assisted water purification systems. These systems may use magnetic nanoparticles. The nanoparticles should be able to capture pollutants and should be easily eliminated from water by the magnetic separation. In this context, we have also realized preliminary tests of a model pollutant (nickel ion  $\text{Ni}^{2+}$ ) adsorption onto the surface of nanoparticles constituting a classical aqueous ferrofluid, conventionally used for industrial applications. These studies allow us to outline the general conclusions as follows:

1. The classical protocol of iron oxide nanoparticles synthesis by co-precipitation of iron salts followed by oleic acid double layer adsorption allows obtaining nanoclusters composed of numerous nanoparticles satisfying the following criteria:

- (a) good colloidal stability in the neutral pH medium;
- (b) magnetic response strong enough to ensure a good efficiency of their magnetic separation;
- (c) good affinity with target inorganic pollutant (nickel ion  $\text{Ni}^{2+}$ ).

2. Magnetic interactions between synthesized nanoclusters are strong enough and can induce a colloidal phase transition of «liquid/gas» type in the presence of an external magnetic field. This phase transition is entirely governed by two following dimensionless parameters: the dipolar coupling parameter  $\alpha$  (the ratio of the magnetic – to – thermal energy) and the nanocluster volume fraction  $\Phi$ . Using transmitted light optical microscopy, we have observed the process of nanocluster capture around an isolated microsphere in the presence of a magnetic field. We have established three capture regimes governed by the two dimensionless parameters ( $\alpha_0$  and  $\Phi_0$ ). We have constructed the  $\alpha_0$ - $\Phi_0$  phase diagram, which defines the bounds of the three capture regimes. As the dipolar coupling parameter increases, the colloidal phase transition appears first in the vicinity of the microsphere (transition from the first to the second regime), and then – in the whole suspension volume (transition from the second to the third regime). In this last regime, rod-like aggregates composed of nanoclusters appear. Thus, the phase separation allows a considerable increase of the capture efficiency (Magnet and al., 2012).

3. We have realized a nanocluster suspension flow around a microsphere fixed between the walls of a microfluidic channel and subjected to an external magnetic field. We have found that the nanocluster capture is entirely governed by two dimensionless parameters as follows: the Mason number  $Ma_n$  (the ratio of the hydrodynamic – to – the magnetic forces) and the nanocluster concentration  $\Phi_0$ , within the range of parameters:  $Ma_n < 0.5$ ;  $0.08\% < \Phi_0 < 0.64\%$  and  $\alpha > 3$ . The nanoclusters are condensed around the microsphere and form “clouds” extended in the direction of the applied field. The cloud size decreases with the Mason number because of increasing hydrodynamic forces. It increases with nanocluster concentration  $\Phi_0$  thanks to an increasing particle flux (Magnet and al., submitted).

4. In order that our study might be applied to real magnetic separation systems, we have studied the magnetic nanocluster capture by a porous medium composed of a bed of magnetized spheres. In experiments with the closed filtration circuit, the nanocluster

concentration  $\Phi$  decreases progressively with time thanks to the capture of the nanoclusters by the microspheres. One of the mechanisms governing the nanocluster capture in the porous medium is connected to the interplay between the hydrodynamic and magnetic forces exerted to the nanoclusters. This mechanism is described by the ratio of these both forces – the Mason number  $Ma_f = Ma_n(r_m/r_n)$ , with  $r_m$  and  $r_n$  being respectively the microsphere and the nanocluster radii. An additional mechanism reinforcing the capture efficiency can be attributed to the phase separation in the suspension bulk within the known range of the parameters  $\alpha$  and  $\Phi$ . The filtration efficiency  $\Lambda$  is characterized by the ratio of the nanocluster concentrations at the filter inlet and outlet and follows the power-law trend  $\Lambda \propto Ma_f^{-0.8}$  in the range  $2 \cdot 10^3 < Ma_f < 4 \cdot 10^4$  and for  $\Phi \leq 0.0032\%$  and  $\alpha \leq 5$ .

5. We have developed different theoretical models allowing predictions of the behavior of nanoclusters and of their clouds during magnetic separation on isolated magnetic collectors or in the magnetized porous medium. In the absence of flow, the model is based on the local thermodynamic equilibrium approach. It correctly predicts the cloud behavior as function of the dipolar coupling parameter  $\alpha$  and of the concentration  $\Phi_0$  taking into account the “liquid/gas” colloidal phase transition. (Magnet and al., 2012). However, the model does not provide solution for large cloud volumes. In the presence of flow around an isolated microsphere, the model is based on the stress balance and the particle flux balance on the cloud surface. It describes reasonably well the decrease of the cloud size with increasing Mason number  $Ma_n$ , in accordance with experimental results (Magnet and al., submitted). In the case of the magnetic filtration through a porous medium, we analyze the nanocluster trajectories around a single filter element - the magnetized microsphere. This allows us to calculate the capture cross-section and subsequently the capture efficiency  $\Lambda$  of the entire filter as function of the Mason number:  $\Lambda \propto Ma_f^{-0.8}$ , in the range  $2 \cdot 10^3 < Ma_f < 4 \cdot 10^4$  and for  $\alpha \leq 5$ . However, the model does not take into account eventual aggregation of nanoclusters and does not explain the behavior at low Mason numbers ( $5 < Ma_f < 60$ ).

6. Preliminary tests of nickel ion  $Ni^{2+}$  adsorption onto the surface of the synthesized nanoclusters have shown a sorption capacity at least equal to 80mg/g for  $pH > 7.2$ . This capacity is roughly four times the capacity of another magnetic adsorbent, which already shows a good adsorption efficiency (composites containing tea waste with iron oxide nanoparticles). Nickel ions  $Ni^{2+}$  are adsorbed on the oleate ions  $C_{17}H_{33}COO^-$  present on the nanocluster surface. The Langmuir adsorption law (corresponding to a monolayer adsorption)

describes reasonably well the experimental adsorption isotherms. We observe an increase of the removal efficiency with increasing pH values thanks to dissociation of the oleic acid. We do not yet possess complete information allowing us to establish with confidence the adsorption scenario. Nevertheless, relatively small values of the adsorption energy (about  $10k_B T$ ) could indicate that the adsorption is more likely governed by electrostatic interactions rather than by chemical bonding between the nickel and oleate ions. A large adsorption capacity is an undoubted advantage of the steric aqueous ferrofluids. However, the inevitable presence of non-adsorbed surfactant in water requires additional treatments in order to remove it.

Analysis of the main results of this work allows us to briefly outline the following perspectives for the further development of the topic:

1. For the better understanding of the capture process taking place in real magnetic separators, it would be helpful to carry out filtration experiments on a two-dimensional ordered array of magnetic micro-collectors immobilized inside a microfluidic channel. Coupled with a fluorescence microscopy, this study would allow a direct visualization of the particle fluxes and explicit analysis of the interference between the capture processes on neighboring collectors. Such a study is potentially interesting not only for water purification systems but also for on-cheap magnetic separation of the labeled biological cells.

2. A deeper analysis of the time dependency on the magnetic separation process should be carried out. The time is an important factor for industrial applications since the particle capture must be a quick process at high filtration rates achieved at industrial scales. Visualization of the microfluidic flows by fluorescence microscopy would help us to follow temporal evolutions of the particle capture process as well as to follow the kinetics of the colloidal phase transition in the vicinity of the micro-collectors. Theoretical modeling of these processes will be based on solution of the convection-diffusion equation coupled with the Stokes and the Maxwell equations for the velocity and magnetic field distributions, respectively.

3. In response to the actual problem of pesticide removal at trace concentrations, we propose to use magnetic particles functionalized with the  $\beta$ -cyclodextrin. This substance possesses a good affinity to organic pollutants thanks to its hydrophobic structure. It would also be more careful to increase the nanoparticle size up to 100 nm in order to reduce the negative impact on ecology in case when the nanoparticles are partially rejected from the purification system.

## REFERENCES

- Atkins, P and De Paula J.** Chimie physique. Ed. 4. de boeck (2013)
- Ambashta, R.D. and Sillanpää, M.** Water purification using magnetic assistance: A review. Journal of Hazardous Materials **180** (1-3), 38–49 (2010)
- Bashtovoi, V. , Berkovsky, B. M. and Vislovich, A. N.** Introduction to Thermomechanics of Magnetic Fluids. Hemisphere, New York (1988)
- Blums, E., Cebers, A. and Mayorov, M.M.** Magnetic Fluids. Walter de Gruyters, Berlin (1997)
- Bica, D., Vekas, L., Avdeev, M. V., Marinica, O., Socoliuc, V., M. Balasoiu M. and V. M. Garamus, V. M.** Sterically stabilized water based magnetic fluids : Synthesis, structure and properties. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **311**, 17-20 (2007)
- Buyevich, Y.A. and Ivanov, A.O.** Equilibrium properties of ferrocolloids. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, **190** (3-4), 276-294 (1992)
- Carnahan, N. F. and Starling, K. E.** Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres. The Journal of Chemical Physics, **51**, 635-(1969)
- Charlot, G.** Les méthodes de la chimie analytique : analyse quantitative minérale. 6° ed, Masson, Paris (1966)
- Dixit, S. G. and Biswas, A. K.** pH-Dependence of the flotation and adsorption properties of some beach sand minerals. Transactions Soc. Mind Eng AIME, **244** (2), 173 (1969)
- Friedlaender, F.J., Gerber, R., Kurz, W. and Birss, R.R.** Particles motion near and capture on single sheres in HGMS. IEEE Transactions on Magnetics, 17 (6), 2804-2806 (1981)
- Gerber, R. and Birss, R. R.** High gradient magnetic separation. Research Studies Press. New York (1983)
- Happel, J. and Brenner, H.** Low Reynolds number hydrodynamics, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague (1983)
- Herzig, J. P., Leclerc, D. M., and Le. Goff, P.** Flow of Suspensions through Porous Media—Application to Deep Filtration, Industrial and Engineering Chemistry, **62** (5), 8–35 (1970)
- Landau, L.D. and Lifshitz, E.M.** Statistical Physics. Pergamon Press. New York (1980)
- Landau, L.D. and Lifshitz, E.M.** Electrodynamics of Continuous Media. Pergamon Press. New York (1984)
- Landau, L.D. and Lifshitz, E.M.** Fluid Mechanics. Course of Theoretical Physics. Pergamon Press. New York (1987)
- Looyenga, H.** Dielectric constants of heterogeneous mixtures. Physica, **31** (3), 401-406 (1965)
- Magnet, C., Kuzhir, P., Bossis, G., Meunier, A., Suloeva, L. et Zubarev, A.** Haloing in bimodal magnetic colloids: The role of field-induced phase separation. Physical Review E, **86** (1), E011404 (2012)

**Magnet, C., Kuzhir, P., Bossis, G., Meunier, A., Nave, S. et Bashtovoi, V.** Steady-state of nanoparticle clouds around a magnetized microsphere at strong magnetic interactions. (Submitted)

**Manne, S., Cleveland, J.P., Gaub, H.E., Stucky, G.G and Hansma, P.K.** Direct visualization of Surfactant Hemimicelles by Force Microscopy of the Electrical Double Layer, *Langmuir*, **10**, 4409-4413 (1994)

**Panneerselvam, P., Morad, N. and Tan K. A.** Magnetic nanoparticle ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* **186** (1), 160-168 (2011)

**Paterson, J.G. and Salman, T.** Adsorption of sodium oleate on cupric and ferric hydroxides. *Transactions of the IMM*, **79**, 91 (1970)

**Qu, J.** Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review. *Journal of Environmental Sciences* **20**, 1–13 (2008)

**Rosensweig, R.E.** *Ferrohydrodynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, New York (1985)

**Russell, W. B., Saville, D. A. and Schowalter, W. R.** *Colloidal dispersions*. Cambridge University Press, Cambridge (1989)

**Smolensky, E. D., Park, H-Y. E., Zhou, Y., Rolla, G.A., Marjanska, M., Botta, M. and Pierre, V.C.** Scaling laws at the nanosize : the effect of particle size and shape on the magnetism and relaxivity of iron oxide nanoparticle contrast agents, *Journal of Materials Chemistry B*, **1**, 2818-2828 (2013)

**Svoboda, J.** *Magnetic techniques for the treatment of materials*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston (2004)

**Tien, C., and Ramarao, B. V.** *Granular Filtration of Aerosols and Hydrosols*. Elsevier Science & Technology Books, New York (2007)

**Wang, X.S, Ren, J. J., Lu, H.J., Zhu, L., Liu, F., Zhang Q. Q and Xie J.** Removal of Ni(II) from Aqueous Solutions by Nanoscale Magnetite. *Clean-Soil, Air, Water*, **38** (12), 1131-1136 (2010)

**Wooding, A., Kilner, M. and Lambrick, D. B.** Studies of the Double Surfactant layer Stabilization of Water-Based Magnetic Fluids. *Journal of Colloid and Interface Surface*, **144** (1), 236-242 (1991)

