



**HAL**  
open science

# Floculation magnétiquement assistée appliquée au traitement des eaux : étude d'un système modèle argile/NP de maghémite

Sofia Housni

► **To cite this version:**

Sofia Housni. Floculation magnétiquement assistée appliquée au traitement des eaux : étude d'un système modèle argile/NP de maghémite. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT : 2018SORUS334 . tel-02864757

**HAL Id: tel-02864757**

**<https://theses.hal.science/tel-02864757>**

Submitted on 11 Jun 2020

**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.



Thèse de doctorat

Pour l'obtention de grade de Docteur

de Sorbonne Université

Ecole Doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

**Floculation magnétiquement assistée appliquée  
au traitement des eaux : étude d'un système  
modèle argile/NP de maghémite**

---

**Sofia HOUSNI**

Dirigée par Sébastien ABRAMSON

Encadrée par Laurent MICHOT

Soutenue le 2 octobre 2018

Devant un jury composé de :

M. Sébastien ABRAMSON (Maître de Conférences)	Directeur de Thèse
Mme. Sophie COMBET (Chargé de Recherche)	Examineur
M. Jean-Baptiste D'ESPINOSE (Maître de Conférences)	Examineur
M. Dominique HOURDET (Professeur)	Examineur
M. Pavel KUZHIR (Maître de Conférences)	Examineur
M. Bruno LARTIGES (Professeur)	Rapporteur
M. Laurent MICHOT (Directeur de Recherche)	Encadrant
Mme. Vanessa PREVOT (Directeur de Recherche)	Rapporteur



## ***Je dédie cette thèse à .....***

*A mes parents, Jaouad et Nadia, que j'aime tendrement et qui ont toujours œuvré pour ma réussite, de par leur amour et leur soutien depuis le moment où j'ai vu le jour.*

*A mon petit frère, Youssef, qui a toujours le mot pour rire et qui m'a énormément soutenu, pas seulement pour la thèse mais tout au long de ma vie.*

*A feu mon grand-père maternel « Bassidi » qui m'a encouragée à toujours aller plus loin et qui malgré son absence continue à m'inspirer.*

*A feu mon grand-père paternel qui me manque énormément et qui occupe souvent mes pensées.*

*A ma grand-mère maternelle « Mima » qui ne cessera jamais de m'étonner et que j'aime énormément.*

*A ma grand-mère paternelle que je chéris tendrement.*

*A mes oncles, tantes, cousins et cousines.*

*A toute ma famille.*

*A tout ceux qui nous ont quitté.*



# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Pierre LEVITZ, directeur du laboratoire PHENIX pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire. Je tiens à remercier ce grand scientifique pour sa disponibilité malgré sa fonction au sein du laboratoire et pour son aide sur l'analyse microscopique des floes, surtout en imagerie optique.

Je tiens également à remercier vivement Christine MENAGER, pour son accueil au sein de l'équipe CIN (Colloïde **IN**organique) et pour le temps qu'elle a bien voulu me consacrer à chaque fois que je l'ai sollicitée.

Je voudrais exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail de thèse.

Je remercie particulièrement Vanessa PREVOT et Bruno LARTIGES d'avoir accepté de rapporter mon travail, Jean-Baptiste D'ESPINOSE, Dominique HOURDET, Pavel KUZHIR et Sophie COMBET d'avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse.

Merci aussi à Sophie COMBET pour tout le temps qu'elle a passé à m'aider lors des expériences de diffusion des neutrons aux petites angles, ainsi que pour tous les conseils dont elle m'a fait bénéficier.

Je voudrais maintenant exprimer ma gratitude à Laurent MICHOT, qui a co-encadré cette thèse. Ce grand scientifique qu'est Laurent, m'a toujours accordé de son temps si précieux et son aide pour faire avancer mon travail. Merci d'avoir pris le temps de m'expliquer et réexpliquer les notions lorsque tu voyais à mon visage que je « buggais » !

Un grand merci à mon directeur de thèse, Sébastien ABRAMSON. Merci Sébastien pour ta confiance pendant ces 3 ans. Merci d'avoir toujours été disponible, merci pour ton écoute et tes conseils pertinents et si judicieux que ce soit pour le travail ou sur le plan personnel. Ton impressionnante richesse scientifique m'a permis de me former à tes côtés, à aller toujours plus loin, à réfléchir comme un chercheur en plus d'un ingénieur. Merci pour ton investissement et je fais un petit clin d'œil à Sylvie et Raphael pour qui cela n'a pas dû être facile, surtout pendant ces derniers mois. Merci pour votre patience !

Je tiens à remercier Delphine TALBOT, pour tout le temps consacré à me conseiller durant ces 3 années de thèse : plus d'une fois tu m'as enlevé une épine du pied et surtout ces derniers

mois avec la DRX ; ce n'était peut-être rien pour toi mais cela représentait énormément pour moi ! J'ai été heureuse d'avoir partagé le laboratoire avec toi, merci pour ta bonne humeur !!

Merci à Aude MICHEL, pour ton accompagnement scientifique, surtout pour la MET (pour les échantillons préparés et jamais préparés 😊) et la spectroscopie de flamme, mais aussi pour tes conseils sur les plans professionnel et personnel !

Merci à Véronique PEYRE pour le temps consacré à la formation sur « IGOR j'adore » ! Merci à Jérôme FRESNAIS, ton apport dans certaines techniques de caractérisation m'a été d'une grande aide ! Merci à Sophie NEVEU pour tes conseils et pour ta patience en fin de journée lorsqu'il n'y avait plus personne au laboratoire ! Merci à Frédéric GELEBART pour ton aide avec certains appareils ! Merci à Vincent DUPUIS pour m'avoir initié à l'utilisation des appareils de mesure du magnétisme ! Merci à Anne-Laure ROLLET pour ton aide à Grenoble avec le SAXS, une belle expérience même si nous avons fini par nous endormir avant l'heure le dernier jour ! Merci à Agnès BEE, pour tes conseils ! Merci à Natalie MALIKOVA pour tes conseils concernant les polymères ! Merci à Juliette SIRIEX-PLENET, Cécile RIZZI et Laurent GAILLON pour les discussions et votre bonne humeur !

Merci à Serge DURAND-VIDAL pour nos conversations scientifiques très enrichissantes ! Merci à Marie JARDAT pour son aide en informatique et pour ses conseils cinématographiques 😊 !

Merci à Cédric BOISSIERE : grâce à lui, la granulométrie laser n'a plus de secret pour moi, Emmanuel AUBRY pour les mesures de COT, Jean-Michel GUIGNE pour la prise d'images de CryoMET et David MONTERO pour la prise d'images MEB et l'EDX.

Un merci spécial pour Ali ABOU-HASSAN, un scientifique exceptionnel que j'ai eu la chance de rencontrer ! Une personne hors pair, honnête et drôle, toujours disponible pour des conseils et de l'aide ! Ne change pas Ali !

A présent, je voudrais remercier une personne exceptionnelle que j'ai rencontré ma première année de thèse et qui m'a beaucoup aidé durant ces 3 années ! YasMine (AKA Yasmine) merci pour tout ! J'ai découvert une personne drôle et honnête ! Ne change pas 😊 !

Je voudrais accorder un MERCI SPECIAL à mes deux piliers de bureaux : Martine et Jocelyne AKA Karol et Chacha ! Deux personnes formidables que j'ai eu la chance de rencontrer ma

deuxième année de thèse et qui ont été là dans les bons et les mauvais moments ! Pour les fous rires et les pleurs ! Merci d'avoir supporté mes moments de folie, de chanson et de crise ^^ ! Love sur vous les filles !

Un grand câlin à mon chaton : Pauline ! Mon plus gros regret a été de ne pas t'avoir rencontré plus tôt ! Je suis quand même heureuse de t'avoir dans ma vie ! Loin des yeux près du cœur, merci pour les discussions, les conseils, les fous rires ! <3

J'aimerais remercier Nadia, pour ses conseils tout au long de ma thèse ! Un merci spécial à Blandine et Emilie S pour leurs conseils, les discussions, leur soutien au cours des derniers mois, et pour la correction !

Merci à mes deux derniers piliers, Emilie N et Jay-Bee !! Merci d'avoir été là pour moi ! Pour vos conseils, discussions et les fous rires qu'on a piqué ensemble !

Merci à papi Gérard, pour nos longues discussions captivantes, ton aide pour le côté administratif et surtout les supers moments passés ensemble !

Merci à l'administration du laboratoire : Lise MICHELOT, Stéphanie GRISON et Brigitte CARREZ.

Merci à Caroline et Cynara avec qui j'ai partagé mon premier bureau au bâtiment F, merci à Jamoovantee pour tes conseils.

Merci à Bruno et Sonja pour votre bonne humeur continuelle ! Merci à Rania, Clément, Moumoune, Mesut et Maléki pour les discussions et les supers moments passé ensemble !

Merci à mon frère Sébastien, à Adelchi et à Vivien pour les longues conversations et les supers moments passés ensemble; je continue à croire qu'un jour vous arriverez à venir plus souvent au 3<sup>ème</sup> étage !

Merci à Anastasia avec qui j'ai partagé ces derniers mois de thèse difficiles !

Merci à Inés SELMET, ma stagiaire avec qui j'ai travaillé durant 1 mois ! Ce fut court et intense mais très enrichissant !

J'aimerai à présent remercier mes deux amies, mes deux sœurs qui m'ont soutenue pendant ces 3 ans et bien avant encore : Julie et Clothilde ! Mes chatons merci pour tout ! Je vous aime à un point inimaginable et j'espère qu'on fera toujours partie des vies des unes et des autres.

Spécial dédicace à Clo qui m'a appris que « l'eau c'est important, parce que sans eau, y'a pas le Pastis... ZOHANA ».

Un merci spécial à mon meilleur ami Julien qui m'accompagne depuis longtemps ! Merci pour tes conseils ! J'espère vraiment que tu sais que tu es une personne exceptionnelle ! Surtout ne change pas parce que je pense que it's a good alternative 😊 !! Love you brother !

Merci à tous mes amis, Dalyl, Thin, Marie, Stikki, Maxou hamouss, Marielle, Guillaume, Bill, et bien sûr mon fillot Antoine <3 ! Ma dream Team de Paname ! Merci !!

Merci à Anas, Freddy, Salma, Mathlab, Micka, ma team Orléanaise !

# Table des matières

Abréviations .....	13
Constantes .....	14
<b>Introduction générale.....</b>	<b>15</b>
<b>Chapitre I .....</b>	<b>21</b>
I.1. Introduction .....	24
I.2. Généralités sur la floculation et les procédés de séparation magnétique appliqués au traitement de l'eau.....	25
I.2.1. Généralités et applications de la floculation .....	25
I.2.2. Généralités sur la séparation magnétique dans le traitement de l'eau .....	30
I.2.3. Floculation magnétiquement assistée dans le traitement de l'eau .....	38
I.2.4. Conclusion .....	42
I.3. Matériaux de départ et systèmes modèles .....	43
I.3.1. NP magnétiques .....	43
I.3.2. Argiles .....	46
I.3.3. Systèmes modèles .....	56
I.4. Conclusion .....	58
Bibliographie .....	60
<b>Chapitre II.....</b>	<b>67</b>
II.1. Introduction .....	70
II.2. Présentation des matériaux de départ .....	70
II.2.1. Nanoparticules magnétiques de maghémite .....	70
II.2.2. Beidellite .....	72
II.2.3. Méthode de détermination de la taille des particules.....	73
II.2.4. Préparation des floccs .....	75
II.3. Méthodes de caractérisation .....	76
II.3.1. Diffraction des rayons X .....	76
II.3.2. Microscopie électronique à transmission et cryo-Microscopie électronique à transmission .....	78
II.3.3. Spectroscopie d'absorption UV-Visible .....	79
II.3.4. Granulométrie laser .....	81
II.3.5. Diffusion dynamique de la lumière .....	82
II.3.6. Zétamétrie .....	84
II.3.7. Diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles .....	84
II.3.8. Imagerie .....	89

II.3.9. Analyse thermogravimétrique .....	91
II.3.10. Magnétométrie .....	92
II.3.11. Turbidimétrie néphélométrique .....	93
II.3.12. Spectroscopie d'absorption atomique .....	96
II.3.13. Carbone organique total .....	97
Bibliographie .....	98

## **Chapitre III.....99**

III.1. Introduction .....	103
III.2. Matériaux de départ .....	103
III.2.1. NP magnétiques de maghémite .....	103
III.2.2. Beidellite .....	111
III.3. Détermination des paramètres physicochimiques régissant la floculation du système beidellite T500 / NP de maghémite D10 .....	116
III.3.1 Introduction .....	116
III.3.2. Paramètres à fixer afin d'obtenir une floculation optimum et reproductibilité des dosages spectroscopiques .....	118
III.3.3. Influence du paramètre R et de la concentration en argile sur la floculation et la décantation .....	124
III.4. Vitesses de décantation des floccs .....	132
III.4.1 Introduction .....	132
III.4.2 Différents modèles de décantation.....	133
III.4.3 Observation de la décantation des floccs et méthode de détermination des vitesses de décantation .....	144
III.4.4 Influence de la concentration initiale en argile, du paramètre R et de la présence du gradient de champ magnétique sur la vitesse initiale de décantation des floccs .....	147
III.4.5 Interprétation des résultats .....	149
III.4.6 Conclusion .....	152
III.5. Caractérisation macroscopique des floccs .....	152
III.5.1. Potentiel $\zeta$ des floccs .....	152
III.5.2. Volume final des floccs .....	154
III.5.3. Taille granulométrique des particules de floccs .....	157
III.6 Conclusion .....	158
Bibliographie .....	161

## **Chapitre IV.....163**

IV.1. Introduction .....	166
IV.2. Diffraction des rayons X des floccs .....	167
IV.3. Cryo-Microscopie Electronique à Transmission (Cryo-MET) des floccs .....	168
IV.4. Diffusion des rayons X aux petits angles .....	170
IV.4.1. Introduction .....	170

IV.4.2. Etudes des courbes de diffusion .....	171
IV.5. Diffusion des neutrons aux petits angles .....	184
IV.5.1. Introduction .....	184
IV.5.2. Etude des courbes de diffusion .....	185
IV.6. Imagerie optique .....	188
IV.6.1. Introduction .....	188
IV.6.2. Analyse des courbes de diffusion .....	189
IV.7. Conclusion .....	192
Bibliographie .....	194

## **Chapitre V.....195**

V.1. Introduction .....	199
V.2. Effet de la taille .....	199
V.2.1. Présentation des nouveaux matériaux de départ .....	200
V.2.2. Effet du paramètre R (rapport NP/argile) sur le niveau de floculation .....	204
V.2.3. Effet de la taille sur les vitesses de décantation .....	213
V.2.4. Caractérisation macroscopique: Volume, charge et taille des floes .....	219
V.2.5. Conclusion .....	229
V.3. Effet de la charge de surface .....	229
V.3.1. Matériaux de départ .....	230
V.3.2. Variation de la concentration en PDADMAC .....	232
V.3.3. Variation de la quantité de nanoparticule à concentration de PDADMAC fixée.....	235
V.4. Conclusion .....	244
Bibliographie.....	248

## **Conclusion générale .....249**

## **Annexes .....257**

Annexe 1 : Vitesses de décantation du système modèle argile/NP magnétiques T500/D10- Variation de la concentration en argile .....	260
1. Introduction .....	260
2. Effet de la variation de la concentration en argile du système T500/D10 à R=10 .....	260
Annexe 2 : Caractérisation microscopique des floes préparés avec les NP magnétiques D30 ou avec les argiles T200 .....	262
1. Introduction .....	262
2. Diffusion des neutrons aux petits angles .....	262
2.1 Présentation des résultats du système D30 + T500 .....	262
2.2. Présentation des résultats du système D10 + T200 .....	263
3. Imagerie optique .....	264

3.1 Présentation des résultats du système D30 + T500 .....	264
3.2. Présentation des résultats du système D10 + T200 .....	266
4. Conclusion .....	267
Annexe 3 : Application de la floculation magnétiquement assistée à un système réel : La Seine .....	268
1. Introduction .....	268
2. Floculation magnétiquement assistée avec les NP nues .....	269
2.1. Turbidité .....	269
2.2. Concentration en fer .....	271
2.3. Carbone organique total .....	272
2.4. Conclusion .....	273
3. Floculation magnétiquement assistée avec les NP citratées et le polymère cationique.....	273
3.1 Turbidité .....	273
3.2. Concentration en fer .....	275
3.3. Carbone organique total .....	276
3.4. Conclusion .....	277
4. Conclusion .....	277

# Abréviations

2D : Deux dimensions

ATG: Analyse ThermoGravimétrique

BET: Brunauer, Emmett et Teller

D10 : Diamètre 10 nm

D10-C : Diamètre 10 nm citratée

D30 : Diamètre 30 nm

D7 : Diamètre 7 nm

DLVO : Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek

DRX : Diffraction des rayons X

EDX : Energy Dispersive X-ray

G : Gravité

H : Champ magnétique

HGMS : High Gradient Magnetic Separation

LGMS : Low Gradient Magnetic Separation

MET: Microscopie Electronique à Transmission

NP : Nanoparticules

PDADMAC : Poly (DiAllylDiMéthylAmmonium Chloride)

PIE : Point IsoElectrique

POA : Procédé D'Oxydation Avancée

SANS : Small Angle Neutron Scattering

SAXS : Small Angle X-ray Scattering

T200 : Taille 200 nm

T500 : Taille 500 nm

TOT : Tétra – Octa - Tétra

UV : Ultra-Violet

VDW : Van Der Waals

## Constantes/ Unités

° : Degrés

μm : Microlitre

Å : Angstrom

A: Ampère

C : Coulomb

cm : Centimètre

F: Farad

g : Gramme

Hz: Hertz

J: Joule

K : Kelvin

Kg : Kilogramme

L : Litre

m : Mètre

meq: milliequivalent

mL :Millilitre

mm : Millimètre

mol: molaire

Pa : Pascal

s : Seconde

V : Volt

$k_b$ : Constante de Boltzmann =  $1,380 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

$e^-$ : Charge électrique élémentaire =  $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

$g$  : constante gravitationnelle =  $6,674 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$

$\mu_0$  : perméabilité magnétique dans le vide =  $4\pi \times 10^{-7} \text{ kg m A}^{-2} \text{ s}^{-2}$

# **Introduction Générale**



Cette thèse a pour sujet l'étude de la floculation et de la décantation magnétiquement assistée de suspensions modèles composées d'argile beidellitique et de nanoparticules de maghémite, pour une application dans le traitement des eaux. Elle s'inscrit donc, dans le cadre de la physicochimie des nanomatériaux colloïdaux, avec une application directe dans le domaine de l'environnement.

Ce travail a été mené au sein du laboratoire de **PH**ysicochimie des **E**lectrolytes et **N**anosystèmes **I**nterfaciaux (**PHENIX**) dirigé par M. Pierre LEVITZ plus particulièrement au sein de l'équipe **C**olloïde **I**Norganique (**CIN**) dirigée par Mme Christine MENAGER. Cette équipe est spécialisée dans la synthèse et la dispersion, dans différents milieux, de nanoparticules (NP) magnétiques, et dans l'étude de leurs applications potentielles dans le domaine biomédical ou dans les technologies de l'environnement. C'est sous la direction de M. Sébastien ABRAMSON et le co-encadrement de M. Laurent MICHOT que ces travaux se sont déroulés.

Pour conduire ces travaux, nous avons choisi d'étudier un système modèle composé de NP magnétiques de maghémite synthétiques d'une dizaine de nm et de plaquettes d'argile beidellitique, purifiées et triées en taille, de quelques centaines de nm. Dans ce cas précis, les plaquettes d'argile jouent le rôle de la particule colloïdale à éliminer et les NP magnétiques jouent le rôle de l'agent de floculation qui va permettre l'agrégation des plaquettes et leur décantation.

La floculation est, en effet, une étape clé du processus de potabilisation des eaux. Elle a pour objectif l'élimination de la matière colloïdale, souvent présente naturellement dans les eaux (argiles et autres particules inorganiques, matière organique naturelle, bactéries...) et qui ne peut être séparée par simple décantation. L'ajout d'un agent de floculation conduit à son agrégation et à l'obtention de floccs, mais les temps de décantation de ces floccs sont très longs. L'utilisation de matériaux magnétiques comme agent de floculation permet d'utiliser un aimant ou un électroaimant pour accélérer cette étape de décantation.

L'objectif de ce travail est, dans un premier temps, la compréhension du processus de floculation de ces suspensions modèles, cela, en déterminant les principaux facteurs physicochimiques ayant une influence sur la formation des floccs. Dans un second temps, il s'agit d'étudier l'influence du gradient de champ magnétique résultant de la présence d'un aimant, sur la vitesse de décantation de ces floccs afin d'évaluer son intérêt pour l'étape de

décantation. Enfin, nous visons à identifier la structure des floccs après décantation, tant par la détermination de certaines de leurs caractéristiques globales, que par leur caractérisation à différentes échelles microscopiques.

L'accomplissement de ces objectifs va permettre une meilleure compréhension du système étudié. Et bien comprendre le fonctionnement d'un procédé peut permettre par la suite de l'améliorer ou de l'adapter à différentes situations. En effet, cette technique de séparation est non seulement utilisable sur des particules colloïdales modèles comme les suspensions d'argiles, mais également sur des eaux de composition complexe, qui contiennent de nombreuses catégories de particules colloïdales à éliminer.

Afin d'exposer les recherches qui nous ont permis de réaliser ces objectifs, ce manuscrit est organisé en cinq chapitres :

Le chapitre I définit le contexte de l'étude en présentant le procédé de floculation et ses diverses applications, puis les différentes techniques de séparation magnétique ainsi que les procédés industriels, brevets et recherches académiques ayant pour objet la floculation-décantation magnétiquement assistée. Enfin, nous introduisons les matériaux avec lesquels nous avons choisi de travailler, c'est-à-dire les NP magnétiques de maghémite synthétiques et les plaquettes d'argile beidellitiques, puis nous décrivons les différents mélanges argile/NP magnétiques qui ont, d'ores et déjà, été étudiés.

Le chapitre II est consacré à la description détaillée des protocoles expérimentaux de préparation des matériaux et des techniques de caractérisation utilisées. Nous présentons dans un premier temps la synthèse, la purification et le tri en taille des matériaux de départ, ainsi que les méthodes de préparation des floccs. Puis dans un second temps, nous exposons le principe et les procédures des différentes techniques de caractérisation qui ont été utilisées au cours de ces trois ans de thèse et les informations auxquelles elles permettent d'aboutir.

Le chapitre III présente les résultats obtenus sur un premier système modèle argile/ NP magnétiques. Nous avons choisi de travailler dans un premier temps avec des NP magnétiques de maghémite de 10 nm, chargées positivement et des plaquettes d'argile beidellitiques de 500 nm, chargées négativement. Nous avons étudié dans un premier temps les paramètres physico-chimiques qui pourraient influencer sur la floculation de ces matériaux et sur leur

décantation, puis nous avons mené une étude sur les vitesses de décantation des floccs avant de déterminer leur charge de surface, leurs volumes finaux et leur taille granulométrique.

Une fois cette étude à l'échelle macroscopique menée, nous nous sommes intéressés à la structure de ces floccs à différentes échelles microscopiques. Dans le chapitre IV, nous présentons des résultats obtenus en diffraction des rayons X, en cryo-microscopie électronique à transmission, en diffusion des rayons X et neutrons aux petits angles ainsi qu'en imagerie optique.

Enfin, pour le chapitre V, nous avons choisi de faire varier quelques paramètres liés aux matériaux de départ. Tout d'abord, nous avons étudié l'effet d'un changement de la taille des NP magnétiques et des plaquettes d'argiles. Nous avons choisi de travailler dans un premier temps avec deux nouvelles catégories de NP magnétiques de maghémite, caractérisées par des diamètres moyens de 7 nm et de 30 nm, pour la floculation de plaquettes d'argile beidellitiques de 500 nm. Puis dans un second temps, nous avons travaillé avec des plaquettes d'argile de 200 nm, qui ont été floculées avec les NP de maghémite de 10 nm. Pour finir, une étude a été menée après avoir inversé la charge de surface des NP de maghémite. La floculation et la décantation de ce nouveau système modèle, composé de particules de même charge, a alors nécessité l'ajout d'un polymère cationique.

Ces cinq chapitres seront suivis par une conclusion générale qui rappellera les différents résultats obtenus. Et nous proposerons quelques idées, en termes de perspectives qui permettraient de poursuivre ces travaux.

En complément à ces études sur le système modèle argile beidellitique/NP de maghémite, nous avons eu l'opportunité de travailler brièvement sur un système réel : nous avons testé l'ajout des NP magnétiques de maghémite afin de faire floculer la matière colloïdale présente dans l'eau de la Seine. Les résultats de ces travaux font partie des annexes, présentes à la suite de la conclusion générale.



# **Chapitre I**

## **Généralités et contexte de l'étude**

## Table des matières

I.1. Introduction.....	24
I.2. Généralités sur la floculation et les procédés de séparation magnétique appliqués au traitement de l'eau.....	25
I.2.1. Généralités et applications de la floculation.....	25
I.2.2. Généralités sur la séparation magnétique dans le traitement de l'eau .....	30
I.2.3. Floculation magnétiquement assistée dans le traitement de l'eau .....	38
I.2.4. Conclusion .....	42
I.3. Matériaux de dépôts et systèmes modèles .....	43
I.3.1. NP magnétiques .....	43
I.3.2. Argiles.....	46
I.3.3. Systèmes modèles.....	56
I.4. Conclusion .....	58
Bibliographie .....	60

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Classification des phyllosilicates.....	50
---	----

## Liste des figures

Figure 1 : Principe de la floculation.....	25
Figure 2 : Théorie DLVO.....	26
Figure 3 : Potabilisation de l'eau.....	28
Figure 4 : Procédés de séparation assistées par champ magnétique.....	32
Figure 5 : Mécanisme de dégradation des polluants par le procédé Fenton.....	36
Figure 6 : Tambours magnétiques utilisés dans le procédés SIROFLOC.....	40
Figure 7 : Ferrofluides.....	44
Figure 8 : Stabilité des NP en fonction du pH.....	44
Figure 9 : Schéma du tétraèdre et de la couche tétraédrique.....	47
Figure 10 : Schéma de l'octaèdre et de la couche octaédrique.....	47
Figure 11 : Exemple d'une structure type TOT.....	48
Figure 12 : Structures possibles pour les suspensions aqueuses de smectite proposées par Van Olphen.....	52
Figure 13 : Schéma de la structure en "zig-zag" proposée par M'Ewen.....	53
Figure 14 : Schéma de la structure en bande proposée par Weiss.....	53

## I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous commençons dans un premier temps, par présenter la floculation, notamment son mécanisme et les différents constituants chimiques qui entrent en jeu lors de ce processus, les interactions mises en jeu et pour finir ses applications potentielles. Parmi ces applications, une en particulier va nous intéresser : il s'agit du traitement des eaux de surface qui contiennent des particules colloïdales devant être éliminées. Plusieurs problèmes résident dans cette étape de floculation, notamment les durées très longues des temps de décantation nécessaire à l'élimination des particules floculées : notre projet consiste à trouver une solution viable et efficace pour pallier à ces problèmes.

L'objectif principal de ce travail est d'utiliser un agent de floculation à forte susceptibilité magnétique afin d'obtenir des particules floculées récupérables par séparation magnétique à l'aide d'un aimant ou d'un électroaimant.

Nous abordons dans un second temps les différentes techniques de séparation magnétique qui existent comme la décantation magnétique, la filtration magnétique ou encore les lits magnétiquement fluidisés. Nous présentons ensuite les procédés de traitement de l'eau qui peuvent être améliorés par la séparation magnétique comme l'adsorption, la catalyse hétérogène de dépollution et la floculation.

Puis, sont présentés les différents procédés industriels ou encore ceux uniquement brevetés qui font appel à ce processus de floculation magnétiquement assistée. Nous nous appliquerons à expliquer de manière succincte ces process tout en exposant les problèmes inhérents à ceux-ci.

En ce qui concerne notre projet, notre choix s'est porté sur l'étude d'un système modèle, système dans lequel nous aurons un matériau magnétique qui jouera le rôle d'agent de floculation et un second matériau qui jouera le rôle de particules colloïdales à éliminer. Nous avons opté respectivement pour des nanoparticules (NP) magnétiques de maghémite synthétiques et des argiles naturelles beidellitiques purifiées.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous introduisons donc ces deux types de matériaux, en présentant leurs propriétés structurales et physico-chimiques nécessaires à l'appréhension de ce travail. Puis nous aborderons les différents systèmes modèles NP

magnétiques/argile qui ont déjà été étudiés notamment en recherche académique, en exposant les caractérisations qui ont été effectuées, les problèmes rencontrés et les applications de ces systèmes.

## I.2. Généralités sur la floculation et les procédés de séparation magnétique appliqués au traitement de l'eau

### I.2.1. Généralités et applications de la floculation

#### A. Généralités

La floculation est un processus physico-chimique au cours duquel des particules s'agrègent sous l'effet de l'ajout d'un composant appelé « agent de floculation » pour former des particules plus grosses appelées floccs. [1]

Au cours de ce travail, nous ne ferons pas de distinction entre la coagulation qui est l'étape qui suit immédiatement l'ajout de l'agent de floculation, qui permet notamment la suppression des répulsions entre les colloïdes, et l'étape de floculation qui correspond à l'agrégation à proprement dit.

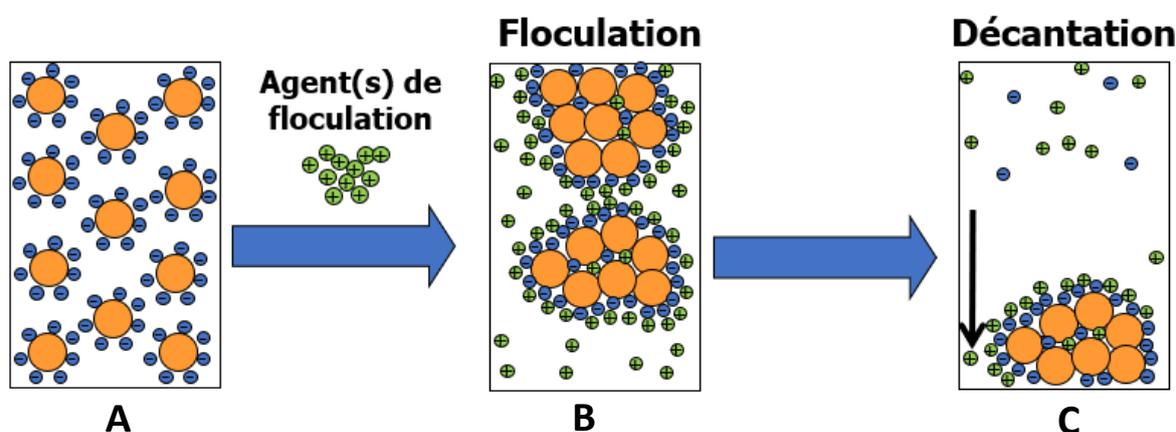


Figure 1 : Principe de la floculation

Nous prenons l'exemple (Figure 1) d'une solution contenant des particules colloïdales (c'est-à-dire de très petite taille, en générale un diamètre  $D < 1\mu\text{m}$ ) avec une charge négative à leur surface. Dans ce cas précis, les répulsions électrostatiques sont plus importantes que les forces de Van Der Waals (VDW), ce qui confère à la solution une stabilité colloïdale (les particules ne décantent pas) (A). Si nous ajoutons un agent de floculation qui peut être un sel inorganique ou encore un polymère cationique, les répulsions électrostatiques diminuent

par rapport aux forces de VDW entraînant l'agrégation des particules (B). En fonction de l'agent ajouté, la cause de la floculation diffère : si l'agent de floculation est un sel inorganique, elle est due à une augmentation de la force ionique qui va écranter les charges électrostatiques à la surface des particules. Dans le cas d'un polymère, ce sont plutôt des effets de pontages dus à leur structure en chaînes. Par la suite, du fait de leur faible stabilité colloïdale, les floccs vont décanter sous l'effet de la force de gravité, ce qui permet une séparation solide-liquide (C).

Les interactions entre ces surfaces chargées sont classiquement décrites par Derjaguin et Landau [2] puis complétée par Verwey et Overbeek [3] (Théorie **DLVO**). Ce modèle consiste à faire la somme entre des énergies d'interaction entre doubles couches diffuses et les forces de VDW. Cette énergie d'interaction est la résultante de la somme des potentiels d'attraction et de répulsions qui varient en fonction de la distance entre particules (Figure 2). Les forces attractives de VDW (A) ne dépendent pas de la force ionique et diminuent avec la distance entre particules. Les répulsions électrostatiques (B) diminuent de manière exponentielle lorsque la force ionique augmente modulant ainsi la stabilité des particules en suspension. La Figure 2 représente les énergies calculées par le modèle DLVO.

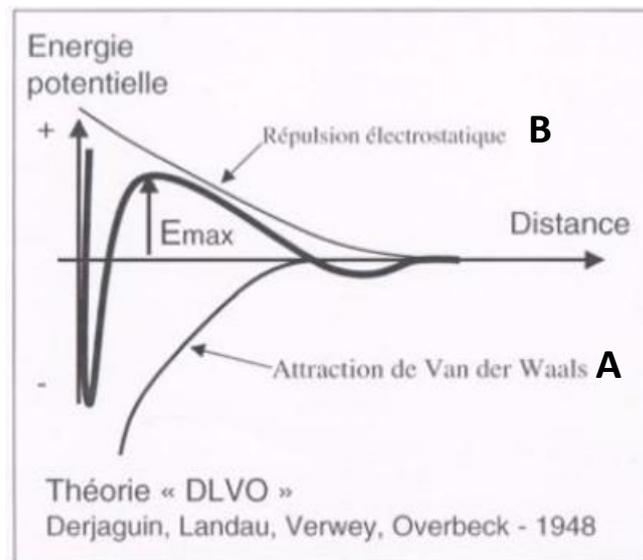


Figure 2 : Théorie DLVO

La théorie DLVO permet donc d'obtenir la courbe résultant de l'ensemble des interactions entre deux particules chargées, en fonction de leur distance. Cette courbe montre que l'état floculé est thermodynamiquement le plus stable (état de plus basse énergie à faible distance) mais qu'il existe une barrière d'activation ( $E_{max}$ ) qui doit être franchie pour

atteindre l'état floculé. Or  $E_{\max}$  diminue quand la force ionique du milieu augmente. Dans ce cas, l'énergie thermique ( $E=k_bT$ ) liée au mouvement brownien des particules devient très supérieure à  $E_{\max}$  ce qui conduit spontanément à l'état floculé.

## **B. Applications dans l'industrie**

### **Brassage de la bière**

La floculation est utilisée dans plusieurs applications dont le brassage de la bière [4]. En effet, l'une des étapes primordiales de ce processus est la fermentation, une étape durant laquelle des levures sont ajoutées pour transformer le sucre en alcool. Cette étape peut durer jusqu'à plusieurs semaines soit jusqu'à ce que les levures n'aient plus de sucre à métaboliser. Ces levures floculent alors et décantent sous l'effet de la gravité. Selon le type de levure utilisé, l'étape de floculation-décantation peut durer de 3 jours minimum à 15 jours. Ces différents temps de floculation-décantation vont donner naissance à différents types de bières.

### **Fabrication du fromage**

Une autre application de la floculation est la coagulation du lait lors de la production de fromage [5]. En effet, cette coagulation est liée à la dénaturation de la caséine, une protéine majoritaire du lait organisée en micelles. Deux techniques sont utilisées pour faire cailler le lait ; celle qui est le plus souvent utilisée ici est la voie enzymatique. La présure est un coagulant du lait d'origine animale qui est constituée de 2 enzymes : la chymosine et la pepsine.

La caséine étant chargée négativement, l'ajout de présure va entraîner la dégradation de cette protéine et donc la perte de cette charge de surface négative. Les micelles floculent alors et décantent : nous obtenons alors un gel souple appelé le caillé présure qui est à la base du fromage.

### **Fabrication du papier**

La floculation est également utilisée dans la fabrication de papier [6]. L'agent de floculation est utilisé comme agent de rétention. Cet agent, favorise le rapprochement des composants de la pâte pour former des agrégats par des réactions de pontage. Cela permet alors de mieux séparer l'eau de la matière solide qui va constituer la feuille de papier.

Mais l'application de la floculation qui va le plus nous intéresser ici est le traitement de l'eau. Les procédés industriels de traitement de l'eau peuvent être divisés en trois filières principales : la filière de potabilisation, la filière de traitement des effluents domestiques et enfin la filière de traitement des effluents industriels [7]–[9]. Nous nous intéresserons ici plus particulièrement à la filière de potabilisation dans laquelle les méthodes de floculation-décantation jouent un rôle important.

### Potabilisation de l'eau

Une eau est considérée comme potable lorsqu'elle ne porte pas atteinte à celui qui la consomme. Pour cela, plusieurs paramètres sont à vérifier tels que :

- Les paramètres organoleptiques : Couleur, odeur, turbidité et saveur ;
- Les paramètres physico-chimiques : Température, pH, concentration en chlorures et en sulfates ;
- Les paramètres chimiques : Présence de substances indésirables et toxiques ;
- Les paramètres microbiologiques : Présence de bactéries et de virus ;
- Les paramètres liés à la présence de micro-polluants.

Pour répondre à toutes ces attentes, la filière industrielle de potabilisation est organisée en une suite d'étapes de traitement ayant pour but une élimination progressive de tous les polluants et substances indésirables. Le procédé complet conventionnel de potabilisation est schématisé sur la Figure 3. Des procédés aussi complexes peuvent être rencontrés dans de grosses stations de potabilisation traitant en particulier les eaux de surfaces (rivières, lacs...)

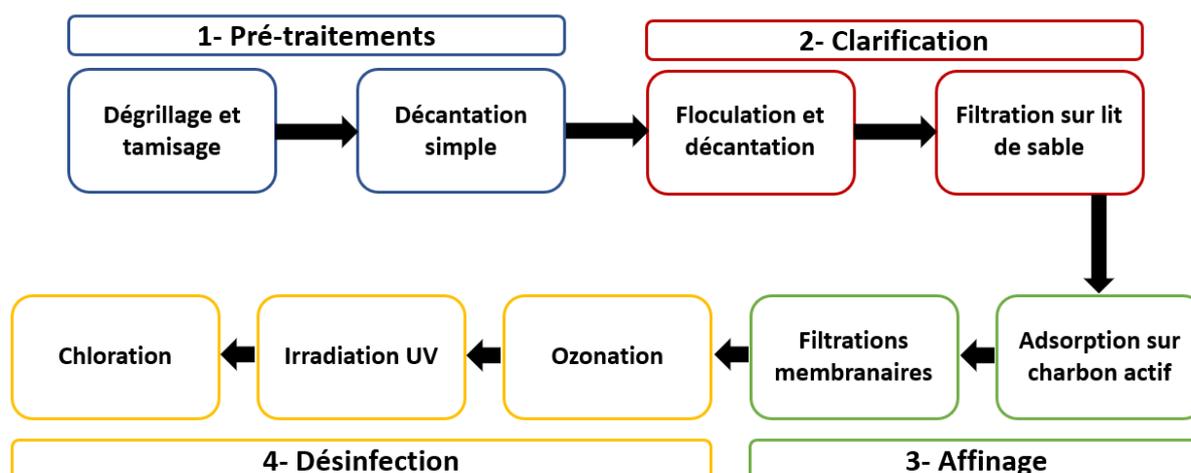


Figure 3 : Potabilisation de l'eau

Lors de la première étape, l'eau traverse une première grille de barreaux, généralement espacés de quelques centimètres, qui va principalement servir à arrêter les plus gros déchets comme des branchages : il s'agit du dégrillage. Le tamisage quant à lui est également un grillage mais cette fois-ci plus serré qui va retenir des déchets plus petits tels que les mégots de cigarettes. Enfin, la décantation simple permet l'élimination de particules suffisamment grosses (grains de sable...) pour décanter naturellement avec une vitesse suffisante.

A la suite de cela, un agent de floculation est ajouté et va débarrasser le système des particules restant en suspension. Pour cette étape, des sels d'aluminium, de fer ou encore des polyélectrolytes sont utilisés. Cet agent de floculation va entraîner l'agrégation des particules en suspension ; nous obtenons alors des floccs. Ces derniers, vont alors décanter sous la force de gravité, ce qui permet l'élimination des particules en suspension. Il s'agit des étapes de floculation et décantation.

L'étape suivante de filtration sur lit de sable permet de se débarrasser des derniers floccs qui n'auraient pas eu le temps de décanter lors de l'étape précédente : l'eau passe à travers une couche de sable qui peut aller d'une centaine de centimètres à plus d'un mètre, disposée sur un plancher poreux. Cette même couche de sable est par la suite nettoyée par envoi d'eau et d'air à contre-courant afin de détacher les floccs et d'éviter le colmatage.

Il est parfois nécessaire d'ajouter deux étapes supplémentaires à ce processus de potabilisation. Il s'agit de l'affinage par adsorption sur charbon actif suivie de la filtration membranaire qui permettent de se débarrasser des micropolluants comme les pesticides.

Les trois dernières étapes de potabilisation de l'eau servent surtout à sa désinfection. Une première stérilisation est effectuée par l'ozone qui a un pouvoir désinfectant assez important : 1 à 4 mg de ce gaz dans 1 litre d'eau permet d'éliminer tous les éléments pathogènes. L'ozone a également une action sur certains micropolluants responsables de la coloration de l'eau.

La stérilisation par rayonnement UV, une technique durant laquelle l'eau est soumise à un rayonnement ultra-violet, va également permettre l'élimination des bactéries et des virus. Enfin, cette étape est toujours suivie par la chloration, le traitement par le  $\text{Cl}_2$  ou l'eau chlorée ( $\text{NaClO}$ ,  $\text{HClO}$ ) qui permet l'élimination des derniers germes y compris dans le réseau de distribution d'eau en raison de la persistance du chlore.

Il est à noter que les différents traitements, lavage, filtration... produisent des boues qui, doivent également être traitées.

De toutes les étapes présentées ici, nous nous intéresserons plus particulièrement aux étapes de floculation et de décantation. Comme expliqué précédemment, les agents de floculation utilisés sont souvent des sels d'aluminium ou encore des polyélectrolytes. La limite de ce traitement réside dans un premier temps, dans une interrogation sur l'innocuité de certains agents de floculation comme les sels d'aluminium. La présence d'une très faible quantité de ces composés dans les eaux après traitement pourrait constituer une source supplémentaire d'aluminium ingéré, un métal qui pourrait avoir une toxicité chronique importante. Surtout, les agents de floculation conventionnels conduisent à une étape de décantation relativement longue. En effet, la décantation résulte uniquement de l'effet de la gravité et peut alors durer jusqu'à 2h pour 1 mètre d'eau. De plus, des floccs sont souvent retrouvés et récupérés lors de l'étape suivante.

Plusieurs solutions industrielles existent pour pallier ce problème [10]. Mais nous allons nous intéresser ici à une autre technique qui a été proposée pour remédier à cette problématique. Il s'agit de la séparation magnétique qui utilise un agent de floculation magnétique et par la suite un gradient de champ magnétique résultant d'un aimant ou d'un électroaimant pour accélérer l'étape de décantation.

Différents procédés peuvent être améliorés par un processus de séparation magnétique. Dans le cadre du traitement de l'eau, nous les aborderons successivement.

### **I.2.2. Généralités sur la séparation magnétique dans le traitement de l'eau**

Les questions liées à la pollution croissante des ressources en eau sont devenues un enjeu sociétal de grande importance qui a conduit les chercheurs et les industriels à se focaliser sur la mise au point de nouveaux procédés de traitement de l'eau, plus efficaces et plus rapides. La séparation magnétique fait partie de ces techniques de pointe qui sont actuellement très étudiées [11], [12].

Dans cette partie, nous allons commencer par présenter les principales techniques de séparation solide-liquide, magnétiquement assistées puis nous nous focaliserons sur les procédés de traitement de l'eau pouvant être améliorés par les techniques de séparation magnétique.

## A. Techniques de séparation solide-liquide magnétiquement assistées

Les procédés conventionnels de séparation solide-liquide sont souvent onéreux et difficile à mettre en œuvre. En effet, la décantation sous l'effet de la gravité n'est pas toujours efficace et demande un temps conséquent, surtout pour les particules colloïdales de petite taille ou de faible densité. La filtration est soumise à des problèmes de colmatage et peut être lente, la centrifugation est très coûteuse en énergie et difficilement applicable à grande échelle.

Dans les procédés de séparation solide-liquide magnétiquement assistés, les particules solides sont soumises à une force magnétique liée à la présence d'un aimant ou d'un électroaimant souvent bien plus considérable que la gravité. L'utilisation de ces procédés de séparation magnétique remontent à la seconde moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle où ils étaient utilisés dans le traitement des minerais pour éliminer les impuretés en les attirant grâce à un gradient de champ magnétique [13].

La force magnétique qui s'applique à une particule qui subit un champ magnétique  $\vec{H}$  s'écrit comme suit :

$$\vec{F}_m = \vec{\nabla}(\vec{\mu}_t \cdot \vec{B})$$

### Équation I.1

Avec  $\mu_t$  le moment magnétique total de la particule et  $\vec{B}$  l'induction magnétique.

Nous pouvons simplifier cette expression : en effet, dans le cas où l'induction et l'aimantation ont la même direction (selon l'axe x) et que le moment magnétique de la particule ne varie pas dans l'espace, la force magnétique s'écrit comme suit :

$$F_m = \mu_0 V \chi H \frac{dH}{dx}$$

### Équation I.2

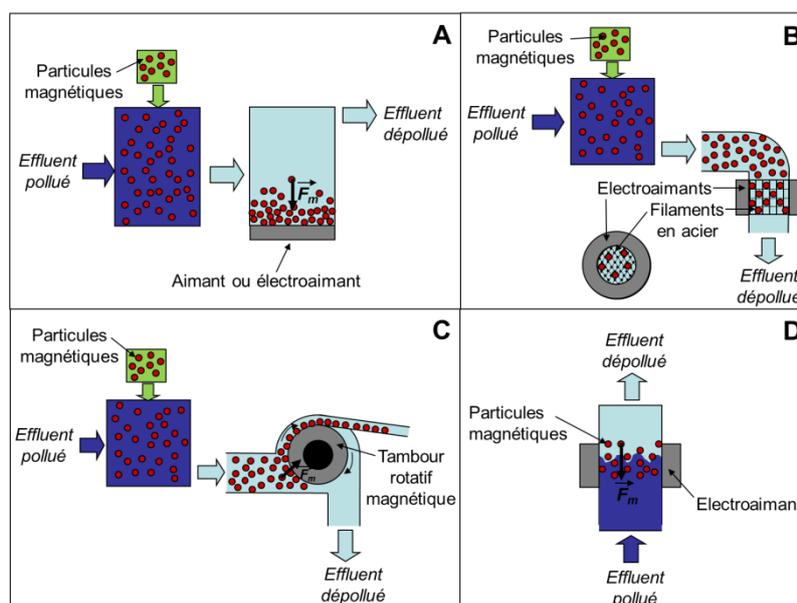
Où  $\mu_0$  est la perméabilité magnétique dans le vide en  $\text{kg.m.A}^{-2}.\text{s}^{-2}$ ,  $V$  le volume de la particule en  $\text{m}^3$ ,  $\chi$  sa susceptibilité magnétique adimensionnelle et  $dH/dx$  le gradient de champ magnétique.

Nous remarquons que cette force magnétique est proportionnelle :

- Au volume des particules, donc plus elles auront une taille importante, plus la force magnétique aura une influence importante sur la décantation,
- A la susceptibilité magnétique de la particule : il s'agit de l'affinité d'une particule pour un champ magnétique ; cette affinité dépend de la composition chimique de la particule. Une valeur de  $\chi$  élevée est liée à la présence d'une phase ferromagnétique comme le fer, le cobalt ou le nickel ou d'une phase ferrimagnétique comme certains oxydes de fer (magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ferrites mixtes  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  où  $\text{M}=\text{Co}\dots$ ).

En général, les polluants ne possèdent pas cette partie magnétique d'où l'intérêt d'utiliser un matériau magnétique ayant une susceptibilité magnétique élevée qui jouera le rôle de support magnétique et qui permettrait ainsi de récupérer les polluants beaucoup plus facilement.

Les procédés utilisant une assistance magnétique sont regroupés dans la Figure 4



**Figure 4 : Procédés de séparation assistés par champ magnétique**

(A) : Décantation magnétique ; (B) : Filtration magnétique type HGMS (High Gradient Magnetic Separation) ; (C) : Filtration magnétique type LGMS (Low Gradient Magnetic Separation) ; (D) : Lit fluidisé stabilisé magnétiquement

La décantation magnétique (Figure 4.A) est la technique assistée magnétiquement la plus simple et la plus utilisée. Il s'agit de placer un aimant ou un électroaimant près du bassin contenant la suspension à traiter. La plupart du temps, ces éléments sont placés en dessous du bassin afin d'avoir un effet conjugué des forces de gravité et magnétique. A partir de là, les polluants décantent beaucoup plus rapidement que sous l'effet de la simple force de gravité.

Le second procédé faisant appel à l'assistance magnétique est la filtration magnétique. Il en existe deux types :

- Les systèmes de type HGMS ( High Gradient Magnetic Separation) qui comme l'indique leur nom font appel à un très fort gradient de champ magnétique qui permet notamment de récupérer les particules de petite taille ou ayant une faible susceptibilité magnétique. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 4.B, cette technique nécessite généralement la présence d'un électroaimant pour obtenir un champ H très élevé. La présence également d'une grille ou de filaments d'acier permet d'accroître ce gradient de champ magnétique. Nous pouvons citer ici les travaux de Anand *et al.* [14], Petrakis *et al.* [15] ou encore Harding *et al.* [16] en ce qui concerne l'utilisation de ce processus.
- Les système LGMS ( Low Gradient Magnetic Separation) comme l'indique leur nom vont plutôt utiliser un gradient de champ magnétique plus faible par rapport au premier système. Le processus est moins onéreux et plus facilement mis en œuvre et permet ici de récupérer les particules plus grosses ayant une forte susceptibilité magnétique. L'un des systèmes les plus connus est celui faisant appel à des tambours magnétiques comme on peut le voir sur la Figure 4.C. Il s'agit notamment de la technique utilisé par le procédé SIROFLOC qui sera détaillé plus tard dans ce manuscrit (partie I.2.3).

Le dernier procédé utilisant une assistance magnétique est le lit fluidisé. A priori, cette technique n'est pas vraiment un processus de séparation magnétique mais permet toutefois de maintenir des particules magnétiques en suspension grâce à un électroaimant tandis qu'elles sont traversées par l'eau à traiter comme on peut le voir sur la Figure 4.D. A l'inverse des autres processus, nous avons ici une compétition entre la force magnétique et la force

hydrodynamique d'entraînement des particules. Cette technique permet notamment une augmentation du débit de l'eau à traiter.

Les quatre techniques présentées ici utilisent l'assistance magnétique pour obtenir une séparation solide-liquide. Il s'agira par la suite d'introduire les procédés de traitement de l'eau ayant été améliorés par ces techniques de séparation.

## **B. Procédés de traitement de l'eau ayant été améliorés par la séparation magnétique**

Les procédés de traitement de l'eau améliorés par la séparation magnétique sont principalement des procédés chimiques et physico-chimiques qui nécessitent l'utilisation d'un solide ajouté qui doit être séparé de l'effluent en fin d'étape de traitement.

Il s'agit principalement des procédés d'adsorption, de catalyse hétérogène et de floculation.

**L'adsorption** est un procédé très utilisé dans le traitement de l'eau ; parmi les adsorbants les plus connus, nous trouvons le charbon actif [17]–[20], les argiles naturelles [21]–[23] ou encore les zéolithes [24], [25]. Mais ici encore, réside le problème de leur récupération une fois qu'ils ont adsorbé les polluants à éliminer.

Il est en effet possible d'introduire dans le système des matériaux magnétiques récupérables avec un aimant ou un électroaimant qui soient directement capables d'adsorber les polluants, ou qui formeront un composite magnétique avec le matériau adsorbant.

Les matériaux magnétiques peuvent donc être utilisés directement comme adsorbants. Il s'agit notamment des NP à base d'oxyde de fer comme la maghémite ou encore la magnétite, des matériaux faciles à synthétiser et peu coûteux comme l'ont montré Yean *et al.* [26] qui utilisent des NP de maghémite pour adsorber des ions arsenic (III). Les NP magnétiques peuvent également être couplées à d'autres matériaux adsorbants comme les zéolithes, les argiles naturelles, ou encore le charbon actif. Ces matériaux composites peuvent être appelés « magsorbants ». Leurs propriétés magnétiques résultent de la présence des NP magnétiques, qui vont permettre de récupérer rapidement, grâce à un gradient de champ magnétique les matériaux contenant les polluants adsorbés.

Il est également possible de former des « magsorbants » en incorporant les NP au sein d'une matrice biopolymère. Nous pouvons citer ici les travaux effectués dans notre équipe par

Rocher *et al.* [27] qui ont utilisé une matrice à base d'alginate dans laquelle sont incorporées des NP magnétiques de maghémite ainsi que du charbon actif ou encore les travaux de Bee *et al.* [28], [29] qui ont quant à eux incorporé des NP magnétiques de maghémite et de la montmorillonite, une argile naturelle, au sein d'une matrice à base de chitosane. La présence de cette matrice peut avoir plusieurs rôles, comme celui de permettre l'adsorption sur une gamme de pH plus large ou dans certains cas d'augmenter la capacité d'adsorption des polluants visés.

L'intérêt de ces systèmes réside dans leur caractère modulable. En fonction du polluant à éliminer, il est possible de choisir les différents éléments qui composent ces « magsorbants ». Les travaux de Ghannoum-Obeid [30] présentent un type de « magsorbants » à base de NP magnétiques de maghémite incorporées dans des billes millimétriques à base de deux matrices différentes : l'alginate et le chitosane. Ces systèmes sont par la suite utilisés pour éliminer deux polluants modèles : le bleu de méthylène et le méthylorange. Ces travaux montrent qu'en fonction du polluant à extraire, il va y avoir plus ou moins d'affinité avec la matrice. Dans ce cas précis, la matrice à base d'alginate chargée négativement va avoir plus de facilité à adsorber le bleu de méthylène chargé positivement. La matrice à base de chitosane chargée positivement va avoir tendance à adsorber le méthylorange chargé négativement. Le système doit être conçu en fonction du polluant dont il faut se débarrasser. Une interaction électrostatique permet l'adsorption des polluants dans les billes, mais lorsque les polluants ont une charge neutre comme le paranitrophénol, il est alors nécessaire d'envisager de nouvelles solutions comme l'ajout dans les billes, de tensio-actifs ou encore d'un nouvel adsorbant comme une argile.

**Les procédés de dépollution catalytique** peuvent également bénéficier d'une assistance magnétique. Certaines méthodes de traitement chimique permettent de transformer certains polluants en d'autres moins toxiques et nécessitent souvent l'ajout d'un catalyseur. On distingue deux types de catalyseurs :

- Les catalyseurs homogènes qui sont très efficaces mais qui sont difficiles à récupérer et peuvent parfois entraîner la formation de pollution secondaire.
- Les catalyseurs hétérogènes qui sont souvent moins efficaces mais facilement récupérables particulièrement si un procédé de séparation magnétique est mis en œuvre.

Notons que l'avantage des procédés de catalyse hétérogène par rapport à l'adsorption est le fait que l'étape de régénération du matériau n'est pas nécessaire ; ce qui permet de gagner en temps et en coût.

Au niveau du traitement de l'eau, les principales méthodes nécessitant souvent l'emploi d'un catalyseur sont les procédés d'oxydation avancées (POA). Il s'agit de techniques permettant la formation d'oxydants très puissants tels que les radicaux hydroxyle  $\text{HO}\cdot$  qui ont la capacité de dégrader les composés organiques toxiques et non biodégradables en des produits que l'on peut facilement éliminer. Il a été démontré que les POA sont efficaces pour la plupart des classes de polluants organiques incluant les plus toxiques [31]. Ils ne génèrent quasiment aucune pollution secondaire. De plus, même si la quantité de polluants est importante, les POA permettent tout de même de les dégrader en polluants moins toxiques ou plus biodégradables [32], [33].

Il existe plusieurs types de POA selon la manière de générer les radicaux  $\text{HO}\cdot$ . On peut citer entre autres les procédés purement chimiques, photolytiques, photocatalytiques et électrochimiques. Parmi les POA purement chimiques, les procédés de type Fenton sont sans doute les plus efficaces et les moins coûteux.

Ils prévoient le mélange d'un catalyseur homogène ou hétérogène généralement à base de fer avec un réactif qui est le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Cela conduit à former le radical  $\text{HO}\cdot$  qui va permettre l'oxydation des polluants toxiques et leur transformation en polluants moins toxiques ou en composés minéraux. La Figure 5 explique les différentes réactions mises en jeu lors de ce processus.

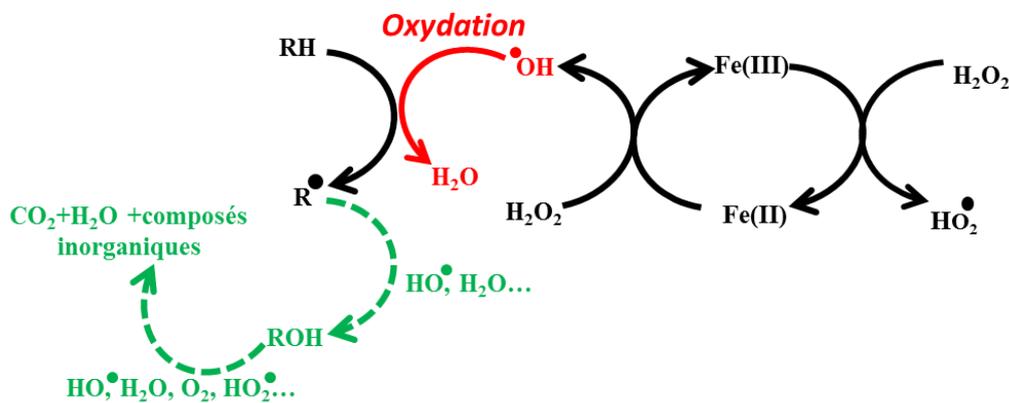
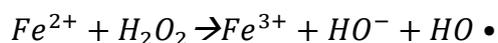


Figure 5 : Mécanisme de dégradation des polluants par le procédé Fenton

Dans le procédé Fenton conventionnel, le catalyseur homogène utilisé est l'ion ferreux Fe (II) [34] qui permet la création des radicaux HO• comme suit :



**Équation I.3**

Ces ions Fe (II) nécessaires à la catalyse sont régénérés par la suite suivant cette équation :



**Équation I.4**

Cela signifie que l'ion Fe(II) peut être utilisé en quantité très faible car il est continuellement régénéré.

Les radicaux HO•, créés lors de la première étape (Équation I.3), réagissent alors avec les polluants organiques notés RH sur la figure, ce qui crée par la suite de nouveaux produits R• qui réagissent en continu avec les radicaux HO• jusqu'à donner des composés organiques facilement dégradables ainsi que du CO<sub>2</sub> et de l'H<sub>2</sub>O.

Les catalyseurs de Fenton homogènes non recyclables et fonctionnant dans une zone de pH réduite peuvent être remplacés par des catalyseurs de Fenton hétérogènes généralement à base d'oxyde de fer. Ces matériaux fonctionnent habituellement dans une large gamme de pH et sont recyclables. Si, en outre, l'oxyde de fer utilisé est magnétique, la récupération du catalyseur peut être effectuée avec un procédé magnétiquement assisté.

Au laboratoire, Ferroudj *et al.* [35] ont ainsi montré que l'utilisation de NP et de nanocomposites à base de maghémite comme catalyseurs hétérogènes de Fenton permettait d'oxyder et de minéraliser divers polluants organiques modèles. Le procédé s'avère très efficace si une source de lumière visible est utilisée (procédé photo-Fenton) [36]. Les matériaux sont en outre facilement récupérables avec un aimant. De nombreuses autres études sur les catalyseurs hétérogènes de dépollution magnétiquement séparables ont été effectuées aussi bien pour les procédés de type Fenton que pour les autres POA (photocatalyse...) ou d'autres réactions comme par exemple les réactions d'hydrodéchloration [37].

Un dernier procédé qui peut être amélioré si une assistance magnétique est utilisée est la floculation. Il fait l'objet de la partie suivante.

### **I.2.3. Floculation magnétiquement assistée dans le traitement de l'eau**

#### **A. Historique**

La floculation est un processus physico-chimique au cours duquel des particules vont s'agréger pour former des particules plus grosses que l'on appellera floccs. Comme nous l'avons vu, cette technique est largement utilisée pour la potabilisation de l'eau mais aussi pour le traitement des effluents. Elle souffre de plusieurs limitations, en particulier des temps de décantation relativement longs qui peuvent parfois conduire, de plus, à une mauvaise séparation des floccs de l'effluent et l'utilisation d'agent de floculation qui pourraient être toxiques sur le long terme comme les sels d'aluminium.

L'utilisation d'un agent de floculation à base de particules magnétiques (généralement des oxydes de fer) qui permettent d'éliminer les floccs par séparation magnétique, peut régler ces problèmes. La floculation a été le premier procédé à bénéficier de la séparation magnétique [38].

Dès 1941, Urbain *et al.* [38] ont montré l'intérêt d'utiliser de la magnétite en plus des agents de floculation traditionnels afin d'éliminer la matière organique en suspension dans les effluents agroalimentaires. Ils ont montré que la séparation magnétique conduit à une diminution considérable des temps de décantation des floccs.

De Latour [39], [40] propose en 1973 l'un des premiers processus de floculation magnétiquement assistée pour capturer les polluants présents dans l'eau et surtout améliorer les temps de décantation pour des quantités non négligeables d'eau. Il utilise des particules de magnétite et un filtre, plus précisément, une laine en acier inoxydable qui permet de capturer ces floccs magnétiques.

Par la suite, les chercheurs n'ont cessé de mettre au point de nouveaux procédés de floculation magnétiquement assistées. Les industriels, quant à eux, ont non seulement développé ces procédés pour des applications en potabilisation ou en traitement des effluents mais sont passés, parfois aujourd'hui à leur commercialisation. C'est sur ces deux derniers points que portera la prochaine partie.

## B. Procédé SIROFLOC

Ce processus de floculation magnétiquement assistée pour la potabilisation des eaux est déjà commercialisé dans l'industrie. Il a été développé dans les années 80 par des chercheurs australiens [41], [42]. Le principe de cette technique est le suivant : l'eau à traiter est passée dans 3 bassins pour être mélangée avec des particules de magnétite ayant une taille allant de 1 à 10  $\mu\text{m}$ . Ce mélange est effectué dans un premier bassin à pH acide (pH = 5-6) afin de permettre aux particules d'avoir une charge positive à leur surface et donc de floculer avec les particules colloïdales indésirables.

Il faut savoir que la couleur de l'eau à traiter vient de la décomposition de la matière organique et de la présence de fer dissout. La turbidité quant à elle est généralement due aux particules d'argiles. Dans le deuxième bassin les particules colloïdales indésirables chargées négativement sont floculées par les particules magnétiques qui se retrouvent alors avec une charge négative voire neutre à leur surface.

Au niveau du 3<sup>ème</sup> bassin, un polymère cationique est également ajouté au mélange, un ajout qui permet notamment de réduire la turbidité de l'eau à traiter et permet de travailler avec des quantités de particules magnétiques moins importantes et à un pH plus élevé.

Tous ces éléments sont mélangés pendant 6 à 7 minutes, puis la suspension passe par la suite entre plusieurs tambours (Figure 6) dotés d'aimants permanents qui vont permettre de séparer la magnétite chargée de polluants de l'eau propre. L'eau traitée, incolore et débarrassée du fer, de l'aluminium et de la matière en suspension passe par une étape de filtration au cours de laquelle le pH est augmenté en ajoutant du chlore afin d'éliminer les traces de manganèse et de désinfecter.

La magnétite chargée de polluants passe quant à elle dans un bassin de régénération dans lequel est ajouté de la soude afin d'inverser la charge de surface (pH = 11) des particules de magnétite et ainsi de désorber les polluants. De nouveaux tambours sont alors utilisés pour récupérer les particules magnétiques qui sont par la suite réutilisées.



**Figure 6 : Tambours magnétiques utilisés dans le procédé SIROFLOC**

Le procédé SIROFLOC a été reconnu comme étant une innovation majeure dans le domaine du traitement de l'eau. L'utilisation de particules magnétiques comme agent de floculation permet un gain considérable sur les temps de floculation et de décantation mais permet aussi des économies du fait de la réutilisation en boucle des particules de magnétite. Cela évite également l'utilisation de certains agents de floculation qui pourraient être toxiques.

Le procédé SIROFLOC est, pour l'instant, le seul procédé utilisant la floculation magnétiquement assistée en industrie.

Cependant, les chercheurs ont développé d'autres procédés magnétiquement assistés permettant l'amélioration de cette étape-clé de la floculation pour le traitement de l'eau. La plupart de ces processus ont été brevetés. Par ailleurs, des recherches académiques ont été menées et ont permis de mieux comprendre le processus de floculation-décantation magnétiquement assisté. L'ensemble de ces études est présenté dans la partie suivante.

### **C. Brevets et publications récentes**

Dans la littérature, on retrouve des travaux concernant l'amélioration du procédé SIROFLOC.

Pavlova *et al.* [43] propose, en 2004, une solution qui donne de meilleurs résultats que le procédé SIROFLOC classique. Il utilise du sable noir venant de Bulgarie qui contient non seulement de la magnétite mais également de l'hématite et ajoute à ce mélange un polymère cationique pour permettre la floculation. L'avantage, ici, est le travail avec du sable noir naturel riche en magnétite à la place de la magnétite en poudre utilisée dans le procédé classique. De plus, ce nouveau traitement permet de travailler directement à pH neutre, au lieu du pH acide du procédé classique.

Nous pouvons également citer des travaux concernant l'extension du procédé SIROFLOC au traitement des effluents domestiques [44] .

Par ailleurs, plusieurs brevets ont été déposés ces dernières années sur de nouveaux procédés de floculation magnétiquement assistée. Par exemple Cort, [45] développe en 2010 deux systèmes couplés. Dans le premier système, une partie de l'eau à traiter est mélangée dans plusieurs bassins à des agents de floculation traditionnels comme des polymères cationiques et est placée ensuite dans un bassin adjacent où les floccs décantent sous gravité. Les floccs pollués sont récupérés, régénérés et réinjectés dans les premiers bassins.

Dans le second système, l'autre partie de l'eau subit plusieurs traitements chimiques avant d'être mélangée à des particules magnétiques de magnétite dans un premier bassin. Puis, la suspension est placée dans un bassin adjacent où un tambour magnétique est utilisé pour récupérer les floccs magnétiques chargés de polluants.

Mais Cort. ne s'est pas arrêté là. En 2016, il développe un nouveau système de collecte de floccs magnétiques [46]. L'eau à traiter est placée dans un petit bassin qui contient des particules magnétiques de magnétite à laquelle on ajoute un polymère cationique afin de faire flocculer le système. Cette suspension passe à travers un premier disque magnétique qui retient une partie des floccs magnétiques et la partie non magnétique de ce flocc est grattée et envoyée vers d'autres bassins. La suspension résultant de la première étape de traitement passe ensuite dans un tambour contenant plusieurs aimants à base de terres rares qui permettent de récupérer les derniers floccs magnétiques. Ici encore, la partie non magnétique est séparée mécaniquement et envoyée vers d'autres bassins tandis que la magnétite est récupérée et envoyée en zone de floculation pour être réutilisée.

Dans une revue de la littérature, Karapinar *et al.* [47] rapportent d'autres exemples de floculation avec séparation magnétique, plus particulièrement l'utilisation des systèmes de filtration magnétique pour la récupération des phosphates précipités. Dans le domaine de la recherche académique, il y a relativement peu de publications récentes sur la floculation-décantation magnétiquement assistée pour le traitement de l'eau. Citons les études théoriques de Yiacoumi *et al.* [48] sur les mécanismes de la floculation en présence de

microparticules magnétiques. D'autres références sur les études théoriques sont retrouvées dans la revue de la littérature récente de Luo *et al.* [49].

Il y a peu de travaux sur l'utilisation de NP magnétiques comme agent de floculation ; la majorité des travaux cités précédemment utilisant des particules de taille micrométrique (quand la taille est spécifiée). Cependant, nous pouvons citer les travaux de Lohwacharin *et al.* [50] concernant l'utilisation de NP magnétiques de l'ordre de 50 nm afin de faire floculer la matière en suspension présente dans les eaux de rivières de forte turbidité.

Une des originalités de notre travail est précisément l'utilisation de NP magnétiques de très petite taille (environ 10 nm) pour la floculation.

### **I.2.4. Conclusion**

Nous avons vu l'importance de l'étape de floculation-décantation pour le traitement de l'eau, particulièrement en potabilisation. L'ajout d'un agent de floculation magnétique et l'utilisation d'un procédé de séparation magnétique peuvent permettre d'accélérer considérablement l'étape de décantation. Ce système est d'ores et déjà utilisé dans l'industrie et a donné lieu à de nombreuses recherches dans le secteur industriel et quelques recherches dans le domaine académique.

Malgré une connaissance relative du processus de floculation magnétiquement assistée ainsi que des différents procédés de séparation magnétique établis par la recherche académique et dans l'industrie, il manque des études théoriques et expérimentales à l'aide de systèmes modèles afin de mieux comprendre :

- Les facteurs physico-chimiques influençant les processus de floculation et de décantation en présence d'un aimant
- La structure des floccs obtenus particulièrement lorsque des NP magnétiques de très petite taille sont utilisés comme agent de floculation.

L'objet de ce travail est justement d'étudier la floculation-décantation d'un système modèle à base d'argile purifiée et triée en taille et de NP magnétiques de petite taille. Nous allons maintenant présenter ces deux catégories de matériaux de départ puis les systèmes modèles argile/NP magnétiques qui existent déjà.

### I.3. Matériaux de dépôts et systèmes modèles

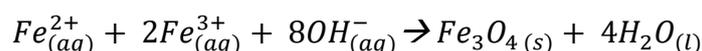
Nous avons choisi ici de travailler sur un système modèle obtenu en mélangeant des NP magnétiques de maghémite à une suspension d'argile beidellitique. Nous nous efforcerons ici de présenter ces deux types de matériaux de départ, puis de décrire les systèmes modèles argile/NP magnétique qui existent déjà ainsi que leurs applications.

#### I.3.1. NP magnétiques

Par définition, une nanoparticule magnétique est un matériau de taille nanométrique dans les 3 dimensions de l'espace, composé d'une seule phase à forte susceptibilité magnétique c'est-à-dire une phase ferromagnétique (Fe,Co,Ni) ou ferrimagnétique ( $Fe_3O_4$ ,  $\gamma-Fe_2O_3$ ,  $MFe_2O_4$ ).

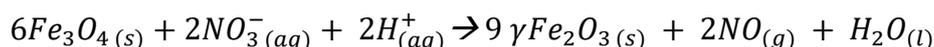
#### A. Synthèse et stabilité colloïdale

Les NP auxquelles nous nous sommes intéressés ici sont les NP à base d'oxyde de fer ferrimagnétiques. Il existe plusieurs voies de synthèse de ce type de NP. Nous présentons ici principalement les NP de maghémite qui sont synthétisées grâce au procédé MASSART développé en 1981 [51]. Cette synthèse se base sur une réaction de co-précipitation de Fer II et Fer III en phase aqueuse comme décrite dans l'équation suivante :



#### Équation 1.5

Nous obtenons à la suite de cela des NP de magnétite  $Fe_3O_4$ . Ces NP n'ont pas une très bonne stabilité chimique et s'oxydent partiellement au contact de l'air. Une deuxième étape d'oxydation ménagée à l'aide de nitrate ferrique est nécessaire afin d'obtenir les NP de maghémite comme l'indique l'équation ci-dessous.



#### Équation 1.6

Ce type de synthèse, permet l'obtention de NP magnétiques approximativement sphériques et polydisperses. Le problème qui subsiste souvent est la dispersion de ces NP dans un solvant de notre choix. Si ces NP ont une taille suffisamment petite et sont bien dispersées

dans ledit solvant leur propriété superparamagnétique, permet d'obtenir un liquide magnétique appelé ferrofluide. Cette dispersion a la capacité d'être attirée entièrement par un aimant comme on peut le voir sur la Figure 7 ci-dessous.

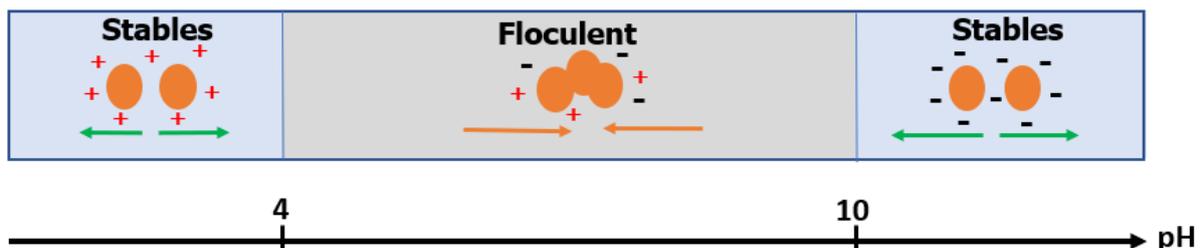


**Figure 7 : Ferrofluides**

Cette réponse magnétique du ferrofluide est due à l'interaction des particules magnétiques avec le solvant qui les entoure. Le fait que ces interactions soient suffisamment fortes fait que la susceptibilité magnétique des particules se transmet à l'ensemble du liquide.

Nous considérons qu'une suspension a une stabilité colloïdale lorsque les NP ne décantent pas, c'est-à-dire qu'elles sont suffisamment petites pour que l'effet du gradient de champ magnétique ou de la gravité soit minime par rapport à l'effet de l'agitation thermique  $k_bT$  (avec  $k_b$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température en Kelvin). De plus, il est important que les particules ne s'agrègent pas et pour cela, il faut que les forces de répulsion entre NP soient supérieures aux forces d'attraction.

Dans le cas des ferrofluides en phase aqueuse, ce sont les répulsions électrostatiques qui assurent cette stabilité colloïdale liée à leur charge de surface. La charge de surface des NP dépend du pH mais également de la nature des contre-ions présents dans la solution [52]. L'évolution de cette charge en fonction du pH est représentée sur la Figure 8.



**Figure 8 : Stabilité des NP en fonction du pH**

En milieu acide, les NP possèdent une charge positive à la surface mais cela ne suffit pas pour que la suspension ait une stabilité colloïdale. En effet, des contre-ions peu polarisants comme les nitrates  $\text{NO}_3^-$  sont nécessaires car ils ne s'adsorbent pas à la surface des NP et donc ne suppriment pas les répulsions électrostatiques. De manière analogue, en milieu basique, les NP possèdent une charge négative et les contre-ions sont généralement des cations organiques comme le tétraméthylammonium  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$  (les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{NH}_4^+$  sont pour leur part flocculants).

Pour un pH compris entre 4 et 10, les NP flocculent. Cependant, il est possible d'empêcher ce phénomène en ajoutant un ligand spécifique à la surface des NP tel que les citrates. La présence de ces ligands confèrent aux NP une charge négative à leur surface, et donc une stabilité colloïdale dans cette gamme de pH.

## B. Applications

Depuis leur découverte dans les années 60 [53], les NP magnétiques ont permis la mise en place d'innovations ou encore l'amélioration de certaines applications.

Ces NP ne sont pas utilisées nues : en effet, en fonction du domaine d'application concerné : l'électronique, la biomédecine ou encore l'environnement, ces NP vont subir un changement de surface par greffage, dépôt ou encore adsorption d'une couche organique ou inorganique ou bien dispersion dans une matrice organique, inorganique ou hybride (formation d'un nanocomposite magnétique).

Dans le domaine de l'électronique, les ferrofluides sont souvent utilisés comme joints rotatifs étanches [54], c'est-à-dire que le ferrofluide permet de lubrifier des pièces en rotation tout en assurant l'étanchéité grâce à un aimant qui empêche son écoulement. On trouve généralement ce type de joints sur les disques durs. Les ferrofluides permettent également la dissipation de la chaleur, surtout lorsqu'un champ magnétique est appliqué, c'est le cas dans les bobines de haut-parleurs [54]. De plus, les encres magnétiques sont également utilisées pour l'impression de billet de banque d'un dollar permettant ainsi d'éviter leur falsification. [55].

Dans le domaine biomédical, l'utilisation de matériaux magnétiques a permis de grandes avancées. Les critères les plus importants à remplir ici sont la biodégradabilité du matériau,

la biocompatibilité ou encore la sélectivité par rapport à l'organe concerné. Les NP peuvent être utilisées comme agent de contraste en Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) [56], ou pour la libération contrôlée de médicaments magnétiquement guidée. En effet, pour ce dernier rôle, la forte susceptibilité des NP fait qu'elles réagissent très facilement à la présence d'un gradient de champ magnétique, et si on place un aimant sur un organe précis, les NP sont attirées et libèrent par la suite le principe actif. Nous pouvons également évoquer les traitements basés sur l'hyperthermie magnétique. En effet, la présence d'un champ magnétique oscillant va entraîner un échauffement des NP. Cette propriété peut servir à détruire des cellules cancéreuses ou encore à libérer un médicament encapsulé [57].

Dans le domaine de la cosmétique, on retrouve des NP dans des masques pour le soin du visage [58], [59] ; leurs propriétés d'adsorbants d'une part semblent permettre de nettoyer la peau et d'autre part, leurs propriétés magnétiques semblent permettre de les récupérer à la fin à l'aide d'un aimant. Ce qui pourrait faciliter considérablement l'étape de nettoyage du visage après application du soin.

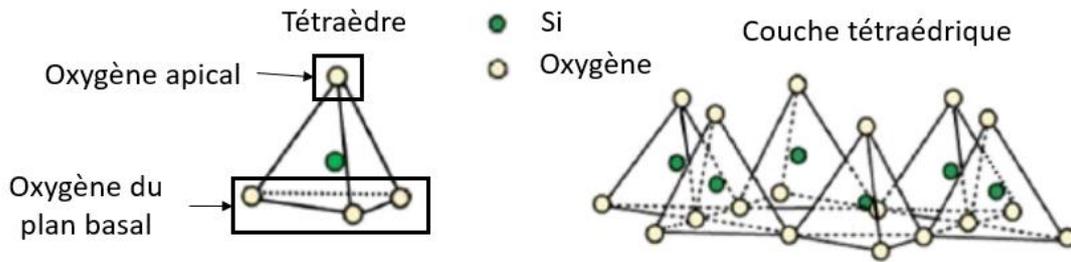
Nous passons à présent à la présentation du second matériel de départ que nous avons utilisé au cours de cette thèse, et qui est l'argile beidellitique.

### **I.3.2. Argiles**

Les argiles sont des minéraux qui constituent le groupe des phyllosilicates [60]. Ces derniers sont construits par empilement de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O) que l'on appelle feuillets. Par définition, une couche est l'association de deux plans d'atomes formant des octaèdres ou des tétraèdres.

#### **A. Structure cristalline des argiles**

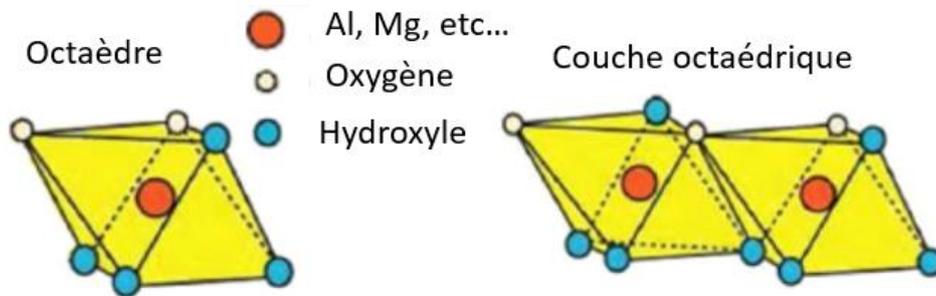
Comme stipulé précédemment, les argiles sont constituées d'une alternance de couches tétraédriques et octaédriques. Comme le montre la Figure 9, les tétraèdres sont formés par trois anions  $O^{2-}$  du plan basal et un anion  $O^{2-}$  du plan compact (dit apical). Entre ces quatre oxygènes, il existe un vide occupé par un petit cation, souvent du silicium  $Si^{4+}$ .



**Figure 9 : Schéma du tétraèdre et de la couche tétraédrique**

En mettant en commun les oxygènes basaux, on obtient la couche tétraédrique comme on peut le voir sur la seconde partie de la Figure 9.

La couche octaédrique est représentée dans la Figure 10 comme suit :



**Figure 10 : Schéma de l'octaèdre et de la couche octaédrique**

Dans ce cas précis, l'octaèdre est formé d'anions  $O^{2-}$  mais également d' $OH^-$ . Contrairement à la couche tétraédrique, c'est la mise en commun des sommets qui va former la couche octaédrique. La présence de ces anions crée une charge négative qui est compensée par la présence d'un cation qui se place au centre de la cavité octaédrique : il s'agit le plus souvent d'aluminium  $Al^{3+}$  mais cela peut également être du magnésium  $Mg^{2+}$  ou encore du fer  $Fe^{3+}$ .

Il faut savoir que lorsque toutes les charges sont équilibrées par des cations trivalents ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,...), seules deux cavités octaédriques sur trois sont occupées. Ce type de minéral est appelé dioctaédrique. Dans le cas de la présence d'un ion divalent ( $Mg^{2+}$ ,...), les trois cavités sont occupées, il s'agit alors d'un minéral trioctaédrique.

Le feuillet est formé par plusieurs couches octaédriques et tétraédriques, la particule d'argile étant constituée par l'empilement de plusieurs feuillets.

Il est important de distinguer l'espace interfoliaire et la distance interlamellaire. L'espace interfoliaire est l'espace existant entre deux feuillets. La distance interlamellaire inclut quant à elle un feuillet comme on peut le voir sur la Figure 11.

Par ailleurs, la substitution d'une partie des cations de la couche tétraédrique ou octaédrique par des cations de valence inférieure (par exemple  $\text{Si}^{4+}$  de la couche tétraédrique substitué par  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  ou encore  $\text{Al}^{3+}$  de la couche octaédrique substitué par  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ ) va créer une charge négative qui va être compensée par la présence de cations plus ou moins hydratés dans l'espace interfoliaire (par exemple  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , ...).

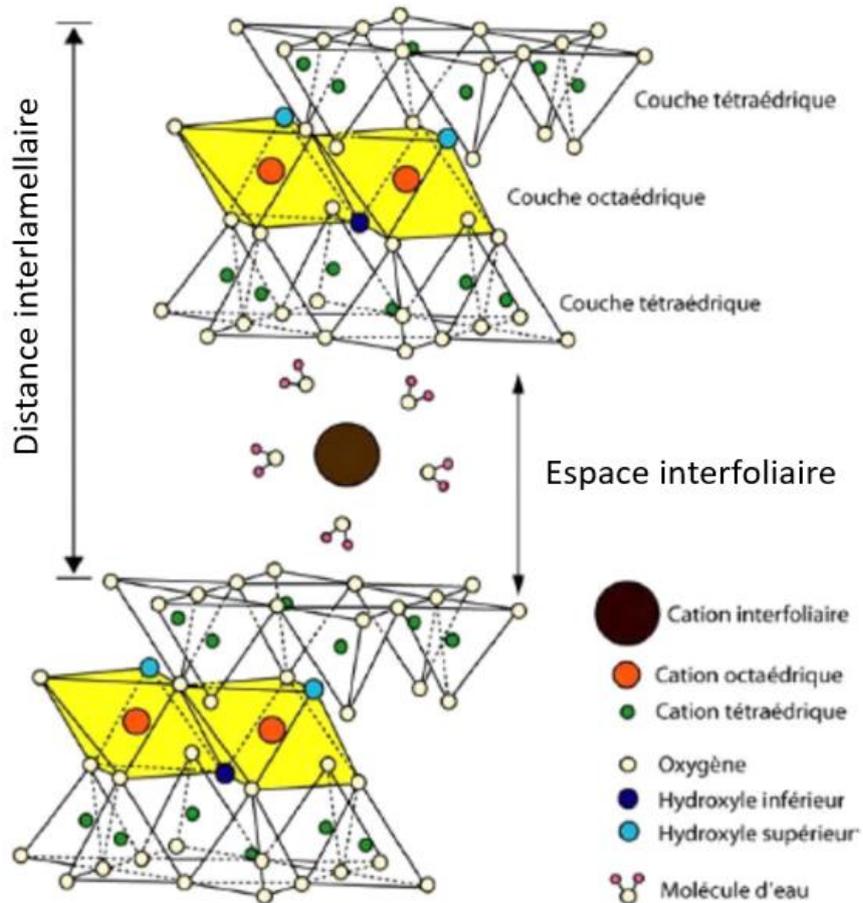


Figure 11 : Exemple d'une structure type TOT

## B. Classification des phyllosilicates

Les phyllosilicates sont formées par la superposition de couches tétraédriques et octaédriques. Ces minéraux sont classifiés selon différents critères structuraux comme la structure du feuillet, l'occupation des sites octaédriques et tétraédriques ou encore la localisation de la charge dans le feuillet. On distingue alors quatre familles de phyllosilicates [60], [61] :

- Les phyllosilicates TO formés par l'empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (1 : 1)
- Les phyllosilicates TOT constitués d'une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques (2 : 1).
- Les phyllosilicates TOT O ont la même structure que les TOT mais leur espace interfoliaire est occupé par une couche octaédrique. (2 : 1 : 1)
- Les phyllosilicates TOT ayant une structure fibreuse et formant de longs tubes creux.

Ces différentes structures cristallines ainsi que les espèces minérales qui leur sont associées sont regroupées dans le Tableau 1 :

Tableau 1 : Classification des phyllosilicates

		Minéraux dioctaédriques	Minéraux trioctaédriques
TO 1:1	Charge par demi maille	0	
	Distance interlamellaire (Å)	7 Å	
	Cation interfoliaire		
	Exemples	Kaolinite	Serpentine
TOT 2:1	Charge par demi maille	0	
	Distance interlamellaire (Å)	9 Å	
	Cation interfoliaire		
	Exemples	Pyrophyllite	Talc
	Charge par demi maille	0,2-0,6	
	Distance interlamellaire (Å)	10 à 18 Å	
	Cation interfoliaire	Hydratés: Ca,Na	
	Exemples	Smectites (Beidellite: Si tétra->Al(III), Nontronite: Si tétra->Fe(III), Montmorillonite: Al octa-> Mg(II))	Smectites (Saponite)
	Charge par demi maille	0,6-0,9	
	Distance interlamellaire (Å)	10 à 15 Å	
	Cation interfoliaire	Hydratés: Ca,Na	
	Exemples	Vermiculites	
	Charge par demi maille	0,9	
	Distance interlamellaire (Å)	10 Å	
	Cation interfoliaire	Non hydratés: K	
	Exemples	Illites	
Charge par demi maille	1		
Distance interlamellaire (Å)	10 Å		
Cation interfoliaire	Non hydratés: K, Na		
Exemples	Micas (Muscovite: Si tétra -> Al)	Micas (Biotite: Si tétra -> Al(III), Mg octa -> Fe(II))	
Charge par demi maille	2		
Distance interlamellaire (Å)	10 Å		
Cation interfoliaire	Non hydratés : Ca		
Exemples	Micas durs (margarite)		
TOT 0 2:1:1	Charge par demi maille	Variable	
	Distance interlamellaire (Å)	14 Å	
	Espace interfoliaire	Feuillet octaédrique	
	Exemples	Chlorites dioctaédriques	Chlorites trioctaédriques
TOT 2:1 (structure fibreuse)	Exemples		Palygorskite Sepiolite

Parmi toutes ces familles, une en particulier va nous intéresser pour la suite de notre étude, il s'agit de la famille des smectites.

### C. Famille des smectites

Pour ce travail de thèse, nous avons choisi de travailler avec une argile faisant partie de la famille des smectites et plus particulièrement des smectites dioctaédriques. Comme

expliqué précédemment, ces argiles sont de type TOT et possèdent des déficits de charges dans la couche octaédrique, et/ou dans la couche tétraédrique. Ces déficits sont compensés par les cations interfoliaires. La formule générale de la maille des smectites dioctaédriques s'écrit comme suit :



### Équation 1.7

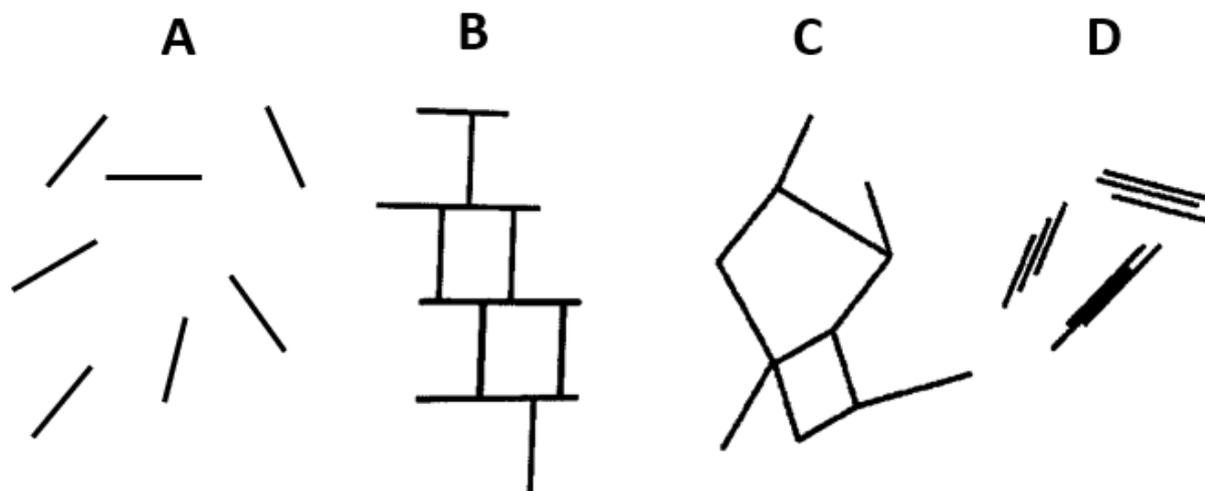
Où  $x$  et  $y$  représentent le taux de substitution respectivement dans le tétraèdre et dans l'octaèdre.

En raison de leur charge de surface modérée ( $x+y = 0,4$  à  $1,2$ ) et de la présence des cations interfoliaires ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ...), ces smectites ont également la capacité de pouvoir adsorber des molécules d'eau, ce qui entraîne le gonflement des feuillets, une propriété qui leur permet d'accueillir de nouvelles molécules dans l'espace interfoliaire. Des études ont montré qu'il existait deux types de gonflement : un gonflement cristallin et un gonflement osmotique [62], [63].

Le gonflement cristallin intervient pour les faibles quantités d'eau, il correspond entre-autre à la pénétration des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. A l'état sec, il existe un équilibre des forces de Van Der Waals et des forces électrostatiques existant entre les feuillets chargés et les cations ; cet équilibre permet une cohésion dans l'empilement des feuillets. L'ajout d'eau en faible quantité entraîne la rupture de cet équilibre [64]–[66] et donc un écartement des feuillets qui peut aller jusqu'à  $20 \text{ \AA}$ .

Le gonflement osmotique quant à lui intervient pour des quantités d'eau beaucoup plus importantes et particulièrement dans le cas des cations monovalents qui vont permettre la pénétration de nouvelles molécules d'eau par différence de pression osmotique. A partir de ce moment, les distances interlamellaires peuvent devenir infinies [67], [68].

L'organisation des smectites en phase aqueuse a beaucoup été étudiée dans la littérature, et plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer leur structure. Van Olphen *et al.* [69], [70] proposent la formation de différentes structures comme nous pouvons le voir sur la Figure 12.



**Figure 12 : Structures possibles pour les suspensions aqueuses de smectite proposées par Van Olphen**

(A) : Configuration répulsive (argile parfaitement exfoliée) ;

(B),(C),(D) : Configuration attractive ; (B) : « face-bord » ; (C) : « bord-bord » ; (D) : « face-face ».

La structure A correspond à une argile parfaitement exfoliée où il n'y a quasiment plus d'interactions entre les feuillets. Ce type de configuration est observé à faible force ionique et faible concentration en argile. Les structures B, C et D correspondent à des configurations attractives qui s'observent à force ionique et concentration en argile plus élevées (l'argile et l'eau forment alors un gel ou un floc).

Ces configurations peuvent se faire selon 3 types d'assemblage : bord-face (B) également appelé « château de cartes », bord-bord (C) et face-face (D). Les configurations B et C reposent sur la présence de charge positive sur les bords des plaquettes d'argile du fait de la rupture des liaisons silanol et aluminol, mais cela n'a jamais été prouvé et la charge des plaquettes demeure négative sur toute la gamme de pH.

D'autres modèles structuraux ont été proposés pour les suspensions de smectites. M'Ewen *et al.* [71], [72] proposent plutôt une structure en bande dite « zig-zag » basée sur une interaction bord-bord comme nous pouvons le voir sur la Figure 13.

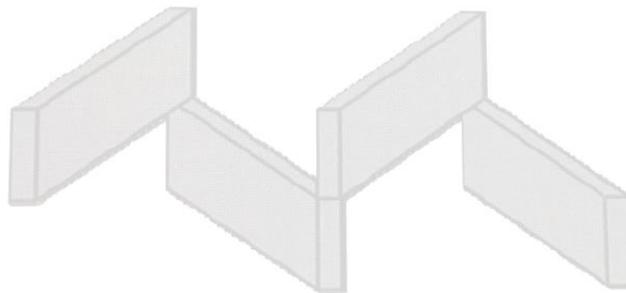


Figure 13 : Schéma de la structure en "zig-zag" proposée par M'Ewen



Figure 14 : Schéma de la structure en bande proposée par Weiss

Il existe encore une structure en bande (Figure 14) proposée par Weiss *et al.* [73] qui repose cette fois-ci sur une interaction face-face des plaquettes.

Brandenburg *et al.* [74] proposent quant à eux une structure qui allie la structure en « château de cartes » et en bande, en fonction du pH.

Un paramètre fondamental qui permet d'expliquer les propriétés colloïdales des smectites est la capacité d'échange cationique (CEC).

Ce paramètre correspond à la quantité de cations qui peut être retenue par les charges négatives de l'argile à un pH donné. La connaissance de ce paramètre nous permet d'avoir une bonne interprétation des teneurs en éléments cationiques échangeables. En effet, plus la valeur de la CEC est élevée et plus l'argile peut retenir de cations [75].

Les cations concernés sont généralement le potassium  $K^+$ , le magnésium  $Mg^{2+}$ , le calcium  $Ca^{2+}$  ou encore le sodium  $Na^+$ .

Cette valeur de CEC se mesure suivant le protocole établi par Orsini *et al.* [76] par échange des cations interfoliaires avec l'ion hexaaminocobalt (III)  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  suivi du dosage du complexe résiduel par colorimétrie à une longueur d'onde égale à 473 nm.

La CEC est liée à la concentration en ion hexaaminocobalt après contact avec l'argile comme l'indique l'équation suivante :

$$CEC = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m} \times 100$$

**Équation 1.8**

Où la CEC est en milliéquivalents pour 100g d'argile (meq/100g),  $C_i$  est la concentration initiale en ion hexaaminocobalt en mol/L,  $C_f$  la concentration finale en ion hexaaminocobalt en mol/L déterminée grâce à la loi de Beer-Lambert,  $V$  le volume de solution en mL et  $m$  la masse de l'échantillon en g.

Cette valeur de CEC peut ensuite nous permettre de calculer la densité de charge  $\sigma$  des argiles grâce à la formule suivante :

$$\sigma = e \cdot \frac{CEC}{2ab}$$

**Équation 1.9**

Où  $\sigma$  est en  $C \cdot m^{-2}$ ,  $e$  est la charge électrique élémentaire ( $1,6022 \times 10^{-19}$  C) et  $a$  et  $b$  sont les paramètres de maille du plan xy de l'argile.

Typiquement, les valeurs de CEC obtenues pour les smectites varient entre 60 et 130 meq/100g, ce qui correspond à des densités de charge  $\sigma$  comprises entre -0,1 et -0,25  $C \cdot m^{-2}$ . Ces valeurs de densité peuvent être retrouvées à partir du dosage chimique de l'argile qui permet de déterminer la quantité de cations interfoliaires et donc les valeurs des taux de substitution des cations de la couche tétraédrique et octaédrique [61].

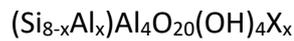
En ce qui concerne notre système, nous avons choisi de travailler avec une smectite particulière, la beidellite.

## **D. Beidellite**

Comme toutes les smectites, la beidellite possède une charge de surface négative avec une charge de demi-maille qui varie entre -0,2 et -0,6. La présence de cette charge négative s'explique par un déficit au niveau de la couche tétraédrique. C'est-à-dire que nous avons une substitution du cation de valence  $Si^{4+}$  présent dans la couche tétraédrique par un cation

de valence plus faible ici  $Al^{3+}$  qui par ailleurs est présent dans la couche octaédrique. De plus, la beidellite est une argile de type TOT dioctaédrique. Cela signifie que pour atteindre l'électroneutralité, il faut 4 cations  $Al^{3+}$  par maille dans la couche octaédrique pour 8 cations tétraédriques ( $Si^{4+}$  ou  $Al^{3+}$ ) par maille.

Sa formule chimique théorique s'écrit de la manière suivante :

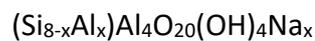


**Équation I.10**

Où x représente le taux de substitution dans le tétraèdre ( $0,4 < x < 1,2$ ), X représente le cation interfoliaire ( $X = Na, K, \dots$ ).

La distance interfoliaire  $d_{001}$ , soit la distance entre deux feuillets de l'argile dépend du cation interfoliaire présent. Il s'agit du cation qui permet de compenser la charge structurale non nulle de l'argile, dans notre cas, il s'agit du cation de sodium  $Na^+$ .

La formule théorique de la beidellite s'écrit alors comme suit :



**Équation I.11**

Le taux de substitution x sera déterminé plus tard dans le chapitre III.

Notre choix s'est porté sur cette argile pour plusieurs raisons. Tout d'abord, compte-tenu du fait que les nanoparticules magnétiques de maghémite possèdent une charge positive à leur surface, nous avons besoin que les plaquettes d'argile aient une charge négative afin d'entraîner la floculation. Il fallait en outre que la charge par maille ait une valeur telle qu'elle permette en présence d'eau une exfoliation complète de l'argile (ce qui est une caractéristique générale des smectites) et assure ainsi une certaine stabilité colloïdale aux suspensions d'argile. Enfin, il était nécessaire d'avoir une argile qui ne contenait pas de fer au préalable afin de ne pas fausser les dosages de fer permettant de déterminer les quantités de nanoparticules magnétiques restant en solution après floculation (il n'aurait pas été possible de travailler sur les nontronites qui sont des smectites de structure proche de la beidellite mais beaucoup plus riches en fer).

Enfin, notons que la beidellite que nous avons utilisée est extraite de gisements dans l'Idaho (U.S.A) [77]. Comme toutes les argiles extraites de gisements, elle n'est pas sous forme pure et cela nécessite une étape de purification et de tri en taille avant utilisation qui sera détaillée plus tard dans le chapitre II.

Maintenant que nous avons une connaissance générale des matériaux de départ qui vont constituer un système modèle, il est intéressant d'étudier les systèmes modèles argile/NP magnétiques qui existent déjà dans la littérature, leurs caractérisations et leurs applications.

### **I.3.3. Systèmes modèles**

Nous avons choisi d'étudier la floculation-décantation magnétiquement assistée pour le traitement de l'eau à travers un système modèle qui associe des NP magnétiques de maghémite et des argiles beidellitiques purifiées et triées en taille.

Mais nous ne sommes pas les premiers à nous intéresser à ce binôme. En effet, dans la littérature, plusieurs systèmes modèles argile/NP magnétiques ont été étudiés pour des applications bien diverses [22], [65], [78]–[96].

Les systèmes argile/NP magnétiques font partie de la vaste classe des systèmes binaires argile/NP. En particulier, une revue récente est parue sur les suspensions mixtes smectites/NP inorganiques [97] où les auteurs ont montré que l'ajout de NP chargées positivement à des suspensions de smectites conduisait généralement à la floculation des matériaux ce qui se traduisait par une forte modification des propriétés rhéologiques de la suspension (augmentation des modules de cisaillement, de la viscosité...).

Un système modèle en particulier revient souvent, il s'agit des NP de magnétite et de la montmorillonite. La montmorillonite est la smectite la plus répandue sur la surface du globe. Il existe des gisements en divers endroits : aux Etats-Unis et à Montmorillon dans le Gard en France (c'est d'ailleurs de là que cette argile tient son nom) [98]. Quant à la magnétite, elle peut également être naturelle ou être synthétisée très facilement. La facilité d'obtention d'un composite argile/NP par attraction électrostatique de ces deux types de particules de charge opposée qui sont disponibles en large quantité explique sans doute les nombreux travaux sur le sujet.

Ces systèmes ont été caractérisés suivant différentes méthodes, celles qui reviennent le plus souvent étant la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Mössbauer, la volumétrie d'adsorption de N<sub>2</sub> (Méthode « BET » : Brunauer-Emmett-Teller) ou encore l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Nous pouvons citer comme exemple les travaux de Galindo-Gonzalez *et al.* [84] qui étudient particulièrement la rhéologie du système Montmorillonite/NP de magnétite. Ils montrent que l'élasticité de la suspension dépend fortement du gradient de champ magnétique appliqué.

Ces travaux ne s'arrêtent pas à la caractérisation des matériaux composites argile/NP. Ils s'intéressent aussi à l'effet de la variation de certains paramètres clefs durant la synthèse comme le pH qui peut avoir une grande influence sur la structure des matériaux formés tout comme la force ionique ou encore le temps de contact entre les deux matériaux.

Les travaux de Tombàcz *et al.* [78] se sont efforcés à mettre en avant l'influence du pH et de la force magnétique sur l'agrégation des NP magnétiques, des plaquettes d'argile et des deux matériaux ensemble.

Même si le binôme NP de montmorillonite/magnétite est le plus étudié, il existe bien d'autres systèmes argile/NP magnétiques.

Orolino *et al.* [89] travaillent sur de la bentonite avec de la maghémite, Alves Marins *et al.* [92] étudient l'anisotropie du système sepiolite/magnétite et Cousin *et al.* [80] étudient la structure de mélanges binaires à base de laponite et de NP magnétiques de maghémite chargées négativement (dans ce dernier cas, il s'agit de suspensions colloïdales stables).

Les nanocomposites argile/NP magnétiques ont différentes applications, en particulier comme adsorbant de produits spécifiques pour le traitement de l'eau. Barbosa Salviano *et al.* [95] utilisent ainsi ces matériaux pour éliminer l'antibiotique  $\beta$ -lactamique, Sadiana *et al.* [99] ainsi que Middea *et al.* [94] les utilisent pour se débarrasser de bleu de méthylène ou de colorant en général. Citons également les travaux de Wu *et al.* [96] ou encore de Marco-Brown *et al.* [100] qui utilisent un système modèle à base de montmorillonite et de piliers magnétiques pour isoler un herbicide.

Mais le traitement de l'eau n'est pas la seule application possible de ces systèmes binaires. En effet, Barry *et al.* [93] proposent l'utilisation d'une suspension bentonite/maghémite comme fluide de forage.

Une des principales limites de ces travaux est que l'étude de ces mélanges argile/NP est effectuée en phase sèche, ce qui n'est pas représentatif du système en phase aqueuse. De plus, il y a très peu de caractérisations utilisant la diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles, deux techniques utiles lorsqu'il s'agit d'étudier la structure des systèmes complexes et peu ordonnés. Il existe toutefois quelques études SAXS et SANS [80], [81], [87], [90] qui ont été effectuées. Mais il s'agit soit d'une caractérisation des matériaux à l'état sec, soit de travaux sur des suspensions stables argile/NP caractérisées par des charges de surface de même signe. En aucun cas, il n'y a eu d'études SAXS/SANS sur des systèmes flocculés argile/NP.

D'autre part, les paramètres étudiés durant la préparation des mélanges binaires sont sommaires et redondants d'un article à l'autre. Les argiles utilisées ainsi que les nanoparticules sont souvent non triées en taille et enfin, aucun de ces systèmes modèles n'a été étudié pour être appliqué à la floculation-décantation magnétiquement assistée.

Nous proposons donc d'étudier ici un nouveau système modèle à base de NP magnétiques de maghémite et de plaquettes d'argiles beidellitiques. Les deux types de particules étant triées en taille afin de pouvoir mettre en évidence l'effet de la taille des particules sur les conditions de floculation et de décantation et sur la structure des floccs obtenus.

## I.4. Conclusion

En conclusion de ce chapitre, la floculation est une étape clef du traitement de l'eau et d'autres procédés industriels. En utilisant des particules magnétiques comme agent de floculation, les floccs formés possèdent alors une susceptibilité magnétique élevée et sont facilement récupérables par séparation magnétique. Ce qui permet d'accélérer les temps de décantation et d'augmenter l'efficacité du procédé.

Il s'agit d'une technique assez ancienne avec une application « de niche » dans le traitement de l'eau (SIROFLOC), mais il y a relativement peu d'études académiques sur le sujet,

particulièrement quand des NP magnétiques de très petite taille sont utilisées comme agent de floculation.

L'objectif ici est d'avoir une meilleure compréhension du mécanisme de ce procédé et des conditions qui optimisent sa mise en œuvre.

Nous avons choisi d'étudier la floculation et la décantation d'un système modèle constitué par des argiles beidellitiques purifiées et des NP de maghémite de quelques nm, les deux types de particules étant triés en taille. Il existe de nombreuses études sur ces systèmes binaires argile/NP mais ces études n'avaient pas pour objectif la compréhension de la floculation magnétiquement assistée appliquée au traitement de l'eau ; elles ont relativement peu d'utilité pour notre travail puisque l'influence des paramètres physico-chimiques sur la floculation est étudiée sommairement, les systèmes binaires sont étudiés en phase sèche et l'utilisation des techniques SAXS, SANS, utiles pour avoir une idée de la structure des floccs, n'a pas été menée.

Le travail sur la floculation-décantation magnétiquement assistée du système binaire argile beidellitique/NP magnétiques de maghémite qui est présenté dans les prochains chapitres a pour objectif d'aller plus loin que les travaux précités, aussi bien au niveau du grand nombre de paramètres physico-chimiques influençant la floculation et la décantation, étudiées que de la caractérisation approfondie des floccs en phase aqueuse par différentes méthodes complémentaires dont les SAXS, les SANS et les techniques d'imagerie. Nous essayerons en outre de toujours garder un lien avec l'application réelle de ce procédé dans le domaine du traitement de l'eau.

Mais il est important dans un premier temps de décrire les procédures de préparation des constituants de départ et des floccs que nous avons employées, ainsi que les différentes méthodes de caractérisation qui ont été utilisées pour étudier ces matériaux. C'est ce que nous nous appliquerons à faire dans le chapitre suivant.

## Bibliographie

- [1] « Flocculation », *Wikipédia*. 25-mai-2018.
- [2] B. Derjaguin et L. Landau, « The theory of stability of highly charged lyophobic sols and coalescence of highly charged particles in electrolyte solutions », *Acta Physicochim URSS*, vol. 14, n° 633-52, p. 58, 1941.
- [3] E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, et J. T. G. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Courier Corporation, 1999.
- [4] C. White et J. Zainasheff, *Yeast - The practical Guide to Beer Fermentation*. Brewer's publications, 2012.
- [5] « Coagulation du lait », *Wikipédia*. 21-oct-2017.
- [6] J. Baril, « Rétention et drainage dans la fabrication des papiers d'impressions à base de pâte mécanique », févr-2003.
- [7] C. Bliefert et R. Perraud, *Chimie de l'environnement*. De Boeck, 2001.
- [8] W.-J. Masschelein, « Processus unitaires du traitement de l'eau potable », 1996. [En ligne]. Disponible sur: [https://www.unitheque.com/Livre/cebedoc/Processus\\_unitaires\\_du\\_traitement\\_de\\_l\\_eau\\_potable-16896.html](https://www.unitheque.com/Livre/cebedoc/Processus_unitaires_du_traitement_de_l_eau_potable-16896.html). [Consulté le: 26-juill-2018].
- [9] G. Crini et P.-M. Badot, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*. Presses Universitaires de Franche-Comté, 2007.
- [10] H. Hahn, E. Hoffmann, et H. Odegaard, *Chemical water and wastewater treatment VI*, vol. 6. Springer, 2000.
- [11] G. Moffat, R. A. Williams, C. Webb, et R. Stirling, « Selective separations in environmental and industrial processes using magnetic carrier technology », *Miner. Eng.*, vol. 7, n° 8, p. 1039–1056, 1994.
- [12] R. D. Ambashta et M. Sillanpää, « Water purification using magnetic assistance: a review », *J. Hazard. Mater.*, vol. 180, n° 1-3, p. 38–49, 2010.
- [13] D. Korda, *La séparation électromagnétique et électrostatique des minerais*. L'Éclairage Électrique, 1905.
- [14] P. Anand, J. Etzel, et F. Friedlaender, « Heavy metals removal by high gradient magnetic separation », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 21, n° 5, p. 2062-2064, sept. 1985.
- [15] L. Petrakis et P. Ahner, « High gradient magnetic separations in water effluents », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 14, n° 5, p. 491-493, sept. 1978.
- [16] K. Harding et W. Baxter, « Application of high gradient magnetic separation to ferric hydroxide filtration », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 17, n° 6, p. 2795-2797, nov. 1981.
- [17] G. Walker, « Biological activated carbon treatment of industrial wastewater in stirred tank reactors », *Chem. Eng. J.*, vol. 75, n° 3, p. 201-206, déc. 1999.
- [18] C. Pelekani et V. L. Snoeyink, « A kinetic and equilibrium study of competitive adsorption between atrazine and Congo red dye on activated carbon: the importance of pore size distribution », *Carbon*, vol. 39, n° 1, p. 25-37, janv. 2001.
- [19] Y. Cao, A. Paw, Et J. Zhang, « Preparation Of Activated Carbons With Enhanced Adsorption Of Cationic And Anionic Dyes From Chinese Hickory Husk Using The Taguchi Method », p. 18.
- [20] R.-C. Wang, C.-C. Kuo, et C.-C. Shyu, « Adsorption of Phenols onto Granular Activated Carbon in a Liquid–Solid Fluidized Bed », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 68, n° 2, p. 187-194.
- [21] J. H. Potgieter, S. S. Potgieter-Vermaak, et P. D. Kalibantonga, « Heavy metals removal from solution by palygorskite clay », *Miner. Eng.*, vol. 19, n° 5, p. 463-470, avr. 2006.
- [22] H. Liu, W. Chen, C. Liu, Y. Liu, et C. Dong, « Magnetic mesoporous clay adsorbent: preparation, characterization and adsorption capacity for atrazine », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 194, p. 72–78, 2014.

- [23] C. A. P. Almeida, N. A. Debacher, A. J. Downs, L. Cottet, et C. A. D. Mello, « Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 332, n° 1, p. 46-53, avr. 2009.
- [24] R. I. Yousef, B. El-Eswed, et A. H. Al-Muhtaseb, « Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies », *Chem. Eng. J.*, vol. 171, n° 3, p. 1143-1149, juill. 2011.
- [25] V. Meshko, L. Markovska, M. Mincheva, et A. . Rodrigues, « Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite », *Water Res.*, vol. 35, n° 14, p. 3357-3366, oct. 2001.
- [26] S. Yean *et al.*, « Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate », *J. Mater. Res.*, vol. 20, n° 12, p. 3255–3264, 2005.
- [27] V. Rocher, J.-M. Siaugue, V. Cabuil, et A. Bee, « Removal of organic dyes by magnetic alginate beads », *Water Res.*, vol. 42, n° 4-5, p. 1290-1298, févr. 2008.
- [28] A. Bée, L. Obeid, R. Mbolantenaina, M. Welschbillig, et D. Talbot, « Magnetic chitosan/clay beads: A magsorbent for the removal of cationic dye from water », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 421, p. 59-64, janv. 2017.
- [29] L. Obeid *et al.*, « Chitosan/maghemite composite: A magsorbent for the adsorption of methyl orange », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 410, p. 52-58, nov. 2013.
- [30] L. Obeid, « Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux », PhD Thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2014.
- [31] A. Wenzel, A. Gahr, et R. Niessner, « TOC-removal and degradation of pollutants in leachate using a thin-film photoreactor », *Water Res.*, vol. 33, n° 4, p. 937-946, mars 1999.
- [32] P. R. Gogate et A. B. Pandit, « A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions », *Adv. Environ. Res.*, vol. 8, n° 3-4, p. 501-551, mars 2004.
- [33] M. A. Oturan et J.-J. Aaron, « Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review », *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, n° 23, p. 2577-2641, déc. 2014.
- [34] H. J. H. Fenton, « LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron », *J. Chem. Soc. Trans.*, vol. 65, n° 0, p. 899-910, janv. 1894.
- [35] N. Ferroudj *et al.*, « Maghemite nanoparticles and maghemite/silica nanocomposite microspheres as magnetic Fenton catalysts for the removal of water pollutants », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 136, p. 9–18, 2013.
- [36] N. Ferroudj, D. Talbot, A. Michel, A. Davidson, et S. Abramson, « Increasing the efficiency of magnetic heterogeneous Fenton catalysts with a simple halogen visible lamp », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 338, p. 85–95, 2017.
- [37] L. J. Graham, J. E. Atwater, et G. N. Jovanovic, « Chlorophenol dehalogenation in a magnetically stabilized fluidized bed reactor », *AIChE J.*, vol. 52, n° 3, p. 1083–1093, 2006.
- [38] O. M. Urbain et W. R. Stemen, « Process for treating liquids », US2232294A, 18-févr-1941.
- [39] C. D. Latour, « Magnetic separation in water pollution control », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 9, n° 3, p. 314-316, sept. 1973.
- [40] C. D. Latour et H. Kolm, « Magnetic separation in water pollution control - II », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 11, n° 5, p. 1570-1572, sept. 1975.
- [41] « SIROFLOC – unique method of water treatment », *CSIROPedia*, 05-sept-2014. [En ligne]. Disponible sur: <https://csiropedia.csiro.au/sirofloc/>. [Consulté le: 26-juill-2018].

- [42] B. A. Bolto et T. H. Spurling, « Water Purification With Magnetic Particles », in *Fourth Symposium on our Environment*, Springer, Dordrecht, 1991, p. 139-143.
- [43] S. Pavlova et I. Dobrevsky, « Modified Sirofloc process for natural water treatment », *Desalination*, vol. 173, n° 1, p. 55-59, mars 2005.
- [44] R. B. Brooks et D. J. Twining, « Sewage treatment by the Sirofloc process », in *Chemeca 92: The Impact of Government Policy on the Process Industries; Official Conference Proceedings*, 1992, p. 432.
- [45] S. L. Cort, « Magnetic separation and seeding to improve ballasted clarification of water », US7820053B2, 26-oct-2010.
- [46] S. L. Cort, « Magnetic ballast clarification designs and applications », US20160221845A1, 04-août-2016.
- [47] N. Karapinar, E. Hoffmann, et H. H. Hahn, « Magnetite seeded precipitation of phosphate », *Water Res.*, vol. 38, n° 13, p. 3059–3066, 2004.
- [48] S. Yiacoumi, D. A. Rountree, et C. Tsouris, « Mechanism of particle flocculation by magnetic seeding », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 184, n° 2, p. 477–488, 1996.
- [49] L. Luo et A. V. Nguyen, « A review of principles and applications of magnetic flocculation to separate ultrafine magnetic particles », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 172, p. 85–99, 2017.
- [50] J. Lohwacharin, K. Oguma, et S. Takizawa, « Use of carbon black nanoparticles to mitigate membrane fouling in ultrafiltration of river water », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 72, n° 1, p. 61–69, 2010.
- [51] R. Massart, « Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 17, n° 2, p. 1247-1248, mars 1981.
- [52] J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, et R. Massart, « Ionic ferrofluids: A crossing of chemistry and physics », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 85, n° 1-3, p. 27-32, avr. 1990.
- [53] P. S. Stephen, « Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles », nov-1965.
- [54] R. Massart, J. C. Bacri, et R. Perzynski, « Liquides magnétiques ou ferrofluides », *Ed. TI Ref D2180*, 1995.
- [55] J. Browaeys, « Les ferrofluides: ondes de surface, résistance de vague et simulation de la convection dans le manteau terrestre », PhD Thesis, Université Paris-Diderot-Paris VII, 2000.
- [56] S. Laurent *et al.*, « Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications », *Chem. Rev.*, vol. 108, n° 6, p. 2064-2110, juin 2008.
- [57] Z. Li, E. Ye, R. Lakshminarayanan, et X. J. Loh, « Recent advances of using hybrid nanocarriers in remotely controlled therapeutic delivery », *Small*, vol. 12, n° 35, p. 4782–4806, 2016.
- [58] « Le masque magnétique pour le visage, la nouvelle tendance qui va remplacer l'argile ? » [En ligne]. Disponible sur: [https://www.huffingtonpost.fr/2017/01/31/masque-magnetique-visage-tendance-replacer-argile\\_a\\_21646530/](https://www.huffingtonpost.fr/2017/01/31/masque-magnetique-visage-tendance-replacer-argile_a_21646530/). [Consulté le: 04-août-2018].
- [59] « On a testé le masque magnétique de Dr. Brandt », *L'Express.fr*, 26-févr-2017. [En ligne]. Disponible sur: [https://www.lexpress.fr/styles/soins/on-a-teste-le-masque-magnetique-de-dr-brandt\\_1883000.html](https://www.lexpress.fr/styles/soins/on-a-teste-le-masque-magnetique-de-dr-brandt_1883000.html). [Consulté le: 04-août-2018].
- [60] S. Caillère, S. Hénin, et M. Rautureau, *Les argiles*. Septima, 1989.
- [61] E.-N. Paineau, « Transitions de phases dans les argiles: influence de la minéralogie et de la morphologie: comportement sous écoulement et sous champs », PhD Thesis, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2011.

- [62] W. F. Bradley, R. E. Grim, et G. L. Clark, « A study of the behavior of montmorillonite upon wetting », *Z. Für Krist.*, vol. 97, n° 3, p. 216–222, 1937.
- [63] K. Norrish, « The swelling of montmorillonite », *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 18, p. 120–134, 1954.
- [64] I. C. Callaghan et R. H. Ottewill, « Interparticle forces in montmorillonite gels », *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 57, p. 110–118, 1974.
- [65] S. D. Lubetkin, S. R. Middleton, et R. H. Ottewill, « Some properties of clay-water dispersions », *Phil Trans R Soc Lond A*, vol. 311, n° 1517, p. 353–368, 1984.
- [66] J. N. Israelachvili et R. M. Pashley, « Molecular layering of water at surfaces and origin of repulsive hydration forces », *Nature*, vol. 306, n° 5940, p. 249, 1983.
- [67] D. Tessier, *Étude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux-Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation*. 1984.
- [68] M. Morvan, « Macrostructure des systèmes smectites-eau. Influence de polyelectrolytes anioniques sur l'organisation de suspensions de montmorillonite », PhD Thesis, Paris 6, 1993.
- [69] H. Van Olphen, « Rheological phenomena of clay sols in connection with the charge distribution on the micelles », *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 11, p. 82–84, 1951.
- [70] H. Van Olphen, « Internal mutual flocculation in clay suspensions », *J. Colloid Sci.*, vol. 19, n° 4, p. 313–322, 1964.
- [71] M. B. M'ewen et D. L. Mould, « Gelation of montmorillonite », *Nature*, vol. 166, n° 4219, p. 437, 1950.
- [72] M. B. M'ewen et M. I. Pratt, « The gelation of montmorillonite. Part 1.—The formation of a structural framework in sols of Wyoming bentonite », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 53, p. 535–547, 1957.
- [73] A. Weiss et R. Frank, « Über eine anomale Gefrierpunktserniedrigung in thixotrop erstarrten Gelen », *Naturwissenschaften*, vol. 48, n° 2, p. 45–46, 1961.
- [74] U. Brandenburg et G. Lagaly, « Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions », *Appl. Clay Sci.*, vol. 3, n° 3, p. 263–279, 1988.
- [75] « Capacité d'échange cationique ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.omafra.gov.on.ca/french/crops/hort/news/hortmatt/2015/11hrt15a1.htm>. [Consulté le: 26-juill-2018].
- [76] L. Orsini et J. REMY, « Utilisation du chlorure de cobaltihexammine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols », *BULL AFES*, vol. 4, p. 269–275.
- [77] J. L. Post, B. L. Cupp, et F. T. Madsen, « Beidellite and associated clays from the DeLamar Mine and Florida Mountain area, Idaho », *Clays Clay Miner.*, vol. 45, n° 2, p. 240–250, 1997.
- [78] E. Tombacz, Z. Libor, E. Illes, A. Majzik, et E. Klumpp, « The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles », *Org. Geochem.*, vol. 35, n° 3, p. 257–267, 2004.
- [79] E. Tombacz, C. Csanaky, et E. Illés, « Polydisperse fractal aggregate formation in clay mineral and iron oxide suspensions, pH and ionic strength dependence », *Colloid Polym. Sci.*, vol. 279, n° 5, p. 484–492, 2001.
- [80] F. Cousin, V. Cabuil, et P. Levitz, « Magnetic colloidal particles as probes for the determination of the structure of laponite suspensions », *Langmuir*, vol. 18, n° 5, p. 1466–1473, 2002.
- [81] F. Cousin, V. Cabuil, I. Grillo, et P. Levitz, « Competition between entropy and electrostatic interactions in a binary colloidal mixture of spheres and platelets », *Langmuir*, vol. 24, n° 20, p. 11422–11430, 2008.

- [82] Y.-Q. Ji, L. Black, P. G. Weidler, et M. Janek, « Preparation of nanostructured materials by heterocoagulation interaction of montmorillonite with synthetic hematite particles », *Langmuir*, vol. 20, n° 22, p. 9796–9806, 2004.
- [83] C. Galindo-Gonzalez, J. De Vicente, M. M. Ramos-Tejada, M. T. Lopez-Lopez, F. Gonzalez-Caballero, et J. D. G. Duran, « Preparation and sedimentation behavior in magnetic fields of magnetite-covered clay particles », *Langmuir*, vol. 21, n° 10, p. 4410–4419, 2005.
- [84] C. Galindo-Gonzalez, M. T. Lopez-Lopez, et J. D. G. Duran, « Magnetorheological behavior of magnetite covered clay particles in aqueous suspensions », *J. Appl. Phys.*, vol. 112, n° 4, p. 043917, 2012.
- [85] C. Galindo-González, G. R. Iglesias, F. González-Caballero, et J. D. G. Durán, « Stability of concentrated aqueous clay–magnetite suspensions », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 306, n° 1-3, p. 150–157, 2007.
- [86] C. Galindo-Gonzalez *et al.*, « Magnetic and microscopic characterization of magnetite nanoparticles adhered to clay surfaces », *Am. Mineral.*, vol. 94, n° 8-9, p. 1120–1129, 2009.
- [87] T. Szabó *et al.*, « Magnetic iron oxide/clay composites: effect of the layer silicate support on the microstructure and phase formation of magnetic nanoparticles », *Nanotechnology*, vol. 18, n° 28, p. 285602, 2007.
- [88] A. Esteban-Cubillo, J. F. Marco, J. S. Moya, et C. Pecharrómán, « On the nature and location of nanoparticulate iron phases and their precursors synthesized within a sepiolite matrix », *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, n° 8, p. 2864–2871, 2008.
- [89] Z. Orolínová et A. Mockovčiaková, « Structural study of bentonite/iron oxide composites », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 114, n° 2-3, p. 956–961, 2009.
- [90] F. L. de O. Paula *et al.*, « Gravitational and magnetic separation in self-assembled clay-ferrofluid nanocomposites », *Braz. J. Phys.*, vol. 39, n° 1A, p. 163–170, 2009.
- [91] N. Bunnak, S. Ummartyotin, P. Laoratanakul, A. S. Bhalla, et H. Manuspiya, « Synthesis and characterization of magnetic porous clay heterostructure », *J. Porous Mater.*, vol. 21, n° 1, p. 1–8, 2014.
- [92] J. A. Marins *et al.*, « Anisotropic reinforcement of epoxy-based nanocomposites with aligned magnetite–sepiolite hybrid nanofiller », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 112, p. 34–41, 2015.
- [93] M. M. Barry, Y. Jung, J.-K. Lee, T. X. Phuoc, et M. K. Chyu, « Fluid filtration and rheological properties of nanoparticle additive and intercalated clay hybrid bentonite drilling fluids », *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 127, p. 338–346, 2015.
- [94] A. Middea *et al.*, « Synthesis and characterization of magnetic palygorskite nanoparticles and their application on methylene blue removal from water », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 346, p. 232–239, 2015.
- [95] A. B. Salviano, M. R. D. Santos, L. M. de Araújo, J. D. Ardisson, R. M. Lago, et M. H. Araujo, « Iron Oxide Nanoparticles Supported on Mesoporous MCM-41 for Efficient Adsorption of Hazardous  $\beta$ -Lactamic Antibiotics », *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 229, n° 3, p. 59, 2018.
- [96] P. X. Wu, Z. W. Liao, H. F. Zhang, et J. G. Guo, « Adsorption of phenol on inorganic–organic pillared montmorillonite in polluted water », *Environ. Int.*, vol. 26, n° 5-6, p. 401–407, 2001.
- [97] L. Bailey, H. N. Lekkerkerker, et G. C. Maitland, « Smectite clay–inorganic nanoparticle mixed suspensions: phase behaviour and rheology », *Soft Matter*, vol. 11, n° 2, p. 222–236, 2015.
- [98] « Montmorillonite », *Wikipédia*. 28-juin-2018.

- [99] I. M. Sadiana, A. H. Fatah, et K. Karelius, « Synthesis of Natural Clay Magnetite Composite as Adsorbent of Methylene Blue », *J. Sains Dan Terap. Kim.*, vol. 11, n° 2, p. 90–102, 2017.
- [100] J. L. Marco-Brown, C. M. Barbosa-Lema, R. M. T. Sánchez, R. C. Mercader, et M. dos Santos Afonso, « Adsorption of picloram herbicide on iron oxide pillared montmorillonite », *Appl. Clay Sci.*, vol. 58, p. 25–33, 2012.



# **Chapitre II**

## **Matériels et méthodes**

## Table des matières

II.1. Introduction.....	70
II.2. Présentation des matériaux de départ .....	70
II.2.1. Nanoparticules magnétiques de maghémite.....	70
II.2.2. Beidellite.....	72
II.1.3. Méthode de détermination de la taille des particules.....	73
II.1.4. Préparation des floccs.....	75
II.3. Méthodes de caractérisation .....	76
II.3.1. Diffraction des rayons X .....	76
II.3.2. Microscopie électronique à transmission et cryo-Microscopie électronique à transmission .....	78
II.3.3. Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	79
II.3.4. Granulométrie laser .....	81
II.3.5. Diffusion dynamique de la lumière .....	82
II.3.6. Zétamétrie .....	84
II.3.7. Diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles .....	84
II.3.8. Imagerie.....	89
II.3.9. Analyse thermogravimétrique .....	91
II.3.10. Magnétométrie .....	92
II.3.11. Turbidimétrie néphélométrique .....	93
II.3.12. Spectroscopie d'absorption atomique.....	96
II.3.13. Carbone organique total .....	97
Bibliographie .....	98

## Liste des figures

Figure 1 : Tri en taille des nanoparticules magnétiques de maghémite.....	71
Figure 2 : Etapes de purification d'une suspension d'argile .....	72
Figure 3 : Principe de fonctionnement de la diffraction des rayons X.....	77
Figure 4 : Fonctionnement du microscope électronique à transmission .....	78
Figure 5 : Domaine spectral du visible .....	79
Figure 6 : Complémentarité des couleurs .....	80
Figure 7 : Principe de fonctionnement de la diffusion aux petits angles.....	85
Figure 8 : Vecteur de diffusion $q$ .....	86
Figure 9 : Caractérisation multi-échelle .....	86
Figure 10 : Principe de fonctionnement du turbidimètre néphélométrique.....	95

## II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous appliquons à présenter les procédures de synthèses et de purification des matériaux de départ ainsi que les techniques de préparation des floccs. A la suite de cela, nous présentons les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de cette thèse : leur principe, les informations qu'elles nous apportent et la préparation de l'échantillon si nécessaire.

## II.2. Présentation des matériaux de départ

### II.2.1. Nanoparticules magnétiques de maghémite

Les nanoparticules (NP) magnétiques avec lesquelles nous avons choisi de travailler sont des nanoparticules magnétiques de maghémite. Le procédé Massart [1] nous a permis de synthétiser les NP de taille D7 et D10 suivant une procédure en deux étapes.

Dans un premier temps, nous avons préparé une solution à partir de 248,5 g de chlorure de fer II ( $\text{FeCl}_2$ , VWR) et de 585 mL de solution de chlorure de fer III à 27% ( $\text{FeCl}_3$ , VWR), dans 100 mL d'acide chlorhydrique (HCl à 37%, VWR). Le mélange de Fe II et de Fe III est placé dans une ampoule à décanter et dispersé au goutte à goutte dans 3,5 L d'ammoniac ( $\text{NH}_3$  à 20%, VWR) afin d'optimiser la polydispersité des nanoparticules et garantir une large gamme de taille. Cette première étape nous permet d'obtenir un mélange noir caractéristique des nanoparticules de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Le mélange dans un bécher est placé sur un aimant ; le surnageant est aspiré à l'aide d'une fiole à vide. Puis, nous ajoutons 360 mL d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  à 52%, VWR) afin de charger positivement les nanoparticules.

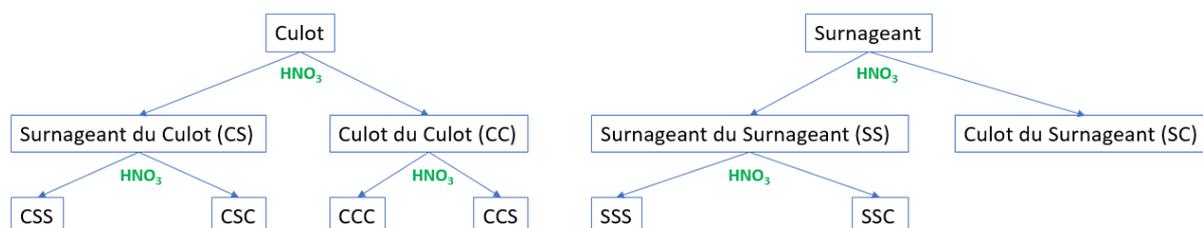
La deuxième étape consiste en une oxydation ménagée en ajoutant 323 g de nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , VWR) ; elle nous permet d'obtenir un mélange marron caractéristique des nanoparticules de maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Puis, le mélange dans un bécher est encore une fois placé sur un aimant et le surnageant aspiré de nouveau. A ce niveau-là, les NP ne sont pas stables et n'ont aucune charge à leur surface, il est donc nécessaire d'ajouter 360 mL d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  à 52%) afin de les charger positivement à nouveau.

Les nanoparticules sont ensuite lavées successivement trois fois à l'acétone technique ( $C_3H_6O$ , Sigma Aldrich) afin de se débarrasser des dernières traces d'acide nitrique et une fois au Diéthyléther ( $(C_2H_5)_2O$ , VWR) pour se débarrasser des traces d'acétone. Enfin, le mélange est chauffé sous agitation à  $90^\circ C$  pour éliminer les traces d'éther.

A la suite de cette synthèse, nous obtenons deux phases: un surnageant contenant principalement les nanoparticules de petites tailles et un culot contenant les nanoparticules de grande taille.

Nous procédons ensuite à un tri dans ces deux phases afin d'obtenir plusieurs tailles de nanoparticules (en particulier les fractions D7 et D10). Pour cela, nous ajoutons au surnageant et au culot séparément de l'acide nitrique ( $HNO_3$  à 52%) entraînant une déstabilisation de ces deux phases du fait de l'augmentation de la force ionique. Les mélanges contenus dans deux béchers sont placés sur un aimant, et la séparation nous permet d'obtenir un nouveau surnageant S plus concentré en petites NP et un nouveau culot C plus concentré en grosses NP. Cette procédure est ensuite répétée plusieurs fois. L'ensemble du tri en taille est effectué selon le schéma de la Figure 1.



**Figure 1 : Tri en taille des nanoparticules magnétiques de maghémite**

Nous obtenons alors sept fractions, dont les fractions D7 et D10 (respectivement SSS et SSC sur le schéma).

Nous dispersons alors ces nanoparticules dans de l'eau et nous obtenons ce que l'on appelle un ferrofluide. Cette appellation désigne une solution de nanoparticules magnétiques avec une excellente stabilité colloïdale et la particularité spectaculaire d'être entièrement attirée par un aimant.

En ce qui concerne la synthèse des NP de maghémite de grosse taille (fraction D30) nous avons utilisé une procédure en trois étapes [2]. Nous avons effectué dans un premier temps une co-précipitation en mélangeant 3,976 g de  $FeCl_2$  (soit  $2 \times 10^{-2}$  mol/L) et 19,1 mL de

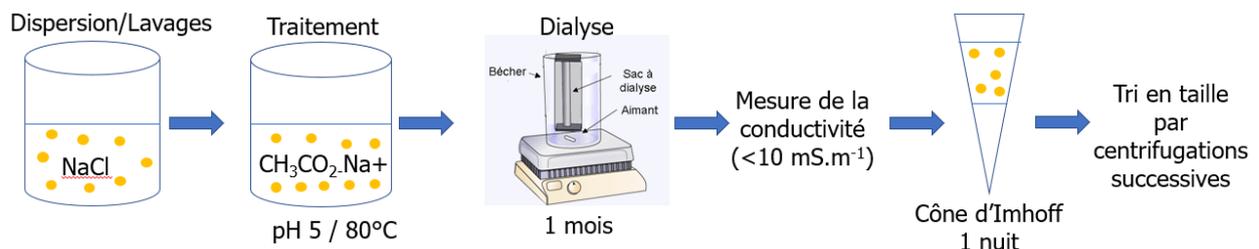
solution de  $\text{FeCl}_3$  (soit  $4 \times 10^{-2}$  mol/L) dans les mêmes conditions que pour la fraction D10. Au cours de cette synthèse, nous avons toutefois ajouté 0,8823 g de citrate de sodium à 10% ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$  dihydrate, Sigma Aldrich) afin de ralentir le processus de re-dissolution-croissance des NP lors du passage à l'autoclave (les citrates se complexant à la surface des NP) et 40 mL d'hydroxyde de sodium (NaOH, Sigma Aldrich). La suspension a été par la suite placée dans un autoclave en téflon et dans une étuve à  $200^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Enfin les NP ont été ensuite soumises à la procédure d'oxydation ménagée utilisée habituellement pour passer de la magnétite à la maghémite en ajoutant 23,46 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . L'augmentation de la température a eu pour effet l'augmentation de la taille des NP.

Enfin nous avons préparé une dispersion de NP citratées (chargées négativement entre pH=4 et pH=13) à partir des NP de maghémite nues de la fraction D10 selon la procédure suivante. Nous avons ajouté du citrate de sodium ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$  dihydrate, Sigma Aldrich) à cette suspension et chauffé à  $80^\circ\text{C}$  pendant 30 min. A la suite de cela, nous avons retiré le surnageant, lavé plusieurs fois le culot avec de l'acétone, puis nous avons ajouté 50 mL d'eau distillée et nous avons obtenu une suspension stable de NP citratées formant un ferrofluide que nous avons noté D10-C pour la suite de cette étude.

### II.2.2. Beidellite

Dans le chapitre I, plusieurs familles d'argiles ont été présentées. Notre intérêt s'est porté plus particulièrement sur une argile beidellitique qui fait partie de la famille des smectites. Comme expliqué dans le chapitre I, ces argiles sont extraites de gisements et nécessitent donc une purification et un tri en taille.

La Figure 2 explique les différentes étapes de purification.



**Figure 2 : Etapes de purification d'une suspension d'argile**

Dans un premier temps, 200 g de poudre est dispersée dans 9 L de chlorure de sodium, cette première étape va permettre de remplacer tous les cations échangeables de l'espace

interfoliaire par des cations  $\text{Na}^+$  afin que toutes les plaquettes aient le même. Cet échange est effectué 3 fois à la suite et suivi d'une centrifugation et d'ajout d'eau distillée afin d'être sûr d'avoir éliminé toute trace de chlorure de sodium.

Ensuite, de l'acétate de sodium est ajouté à cette nouvelle suspension servant à éliminer toute trace de carbonate. La suspension d'argile est par la suite lavée par dialyse dans des tubes à dialyse en cellulose régénérée. Ces tubes à dialyse sont trempés dans de l'eau pure MilliQ. Cette étape permet notamment l'élimination des sels résiduels [3]. L'eau pure est renouvelée jusqu'à ce que la mesure de la conductivité soit inférieure à  $10 \text{ mS.m}^{-1}$ , cela pouvant prendre jusqu'à 2 semaines.

Pour finir, la suspension est placée dans un cône d'Imhoff pendant 24h, ce qui nous permet de nous débarrasser des minéraux accessoires.

Nous obtenons alors une suspension d'argile pure que nous pouvons à présent trier en taille. Pour cette étape, nous faisons appel à la centrifugation, qui se fait avec une vitesse croissante. En effet, les premières centrifugations sont effectuées à de faibles vitesses (autour de 7000 g), ce qui va permettre de récupérer les particules les plus grosses. Plus la vitesse de centrifugation sera importante et plus les particules récupérées seront petites. Et les culots récupérés après chaque centrifugation sont redispersés dans de l'eau MilliQ.

### **II.1.3. Méthode de détermination de la taille des particules**

Pour déterminer la taille des particules, nous avons utilisé des images de microscopie électronique à transmission, nous mesurons le diamètre de plusieurs NP (environ 250) afin d'avoir une taille moyenne représentative et précise de la fraction.

Pour cette mesure, nous avons choisi d'utiliser le logiciel ImageJ, qui nous a permis de mesurer le diamètre de Féret. Les résultats sont par la suite transférés sur un fichier Excel pour être traités.

Les données vont être traitées de manière à avoir une distribution de taille qui sera par la suite modélisée par une loi log normale.

On définit  $A$  comme étant la largeur de chaque classe de diamètre :

$$A = \frac{D_{max} - D_{min}}{20}$$

**Équation II.1**

Où  $D_{max}$  correspond au diamètre maximal mesuré et  $D_{min}$  le diamètre minimum mesuré. Nous mettons alors en place différentes classes de diamètre  $D$ . Pour cela, nous partons de la taille minimale que l'on incrémente du coefficient  $A$  jusqu'à obtenir un nombre de classe suffisant pour la distribution. Dans notre cas, nous avons choisi de travailler avec 19 classes allant de  $D_{min}$  à  $D_{min}+18A$ .

A la suite de cela, nous allons comparer toutes les tailles mesurées à l'aide d'ImageJ aux tailles représentatives calculées. Et nous posons alors deux conditions : si la taille mesurée est inférieure à la valeur de la tête de la classe, nous inscrivons un 1 et si la taille mesurée est cette fois-ci supérieure à la valeur de la classe nous inscrivons un 0. Nous nous retrouvons alors avec une matrice de 1 et 0 suivant les différentes classes.

On obtient alors le nombre de particules appartenant à chaque classe de diamètre appelé  $N_{exp}$ .

Dans un premier temps, nous ramenons la répartition  $R$  à une fraction comme suit :

$$R = \frac{N_{exp}}{N_{total}}$$

**Équation II.2**

Où  $N_{total} = \sum N_{exp}$ . Et  $\sum \frac{N_{exp}}{N_{total}} = 1$

On intègre ensuite cette distribution qui nous donne une valeur de 0.5. Or la distribution doit être normée, ce qui signifie que son intégrale doit être égale à 1. Pour cela, nous multiplions la répartition  $R$  par un coefficient  $C$  définit comme suit :

$$C = \frac{\text{Intégrale de distribution normée}}{\text{Intégrale de distribution}}$$

**Équation II.3**

On obtient alors la loi expérimentale de distribution normée  $N_{exp-normée}$ .

On applique alors la loi log-normal théorique à chaque centre de classe D en prenant des valeurs de  $\sigma$  et  $\mu$  arbitraires.

$$P(D) = \frac{1}{D * \sigma * \sqrt{2\pi}} * \exp\left(\frac{(\ln D - \mu)^2}{-2\sigma^2}\right)$$

**Équation II.4**

Avec D le diamètre correspondant aux différentes têtes de classes,  $\sigma$  l'écart-type et  $\mu$  l'espérance.

On obtient alors une courbe de distribution théorique quelconque. Nous calculons alors la somme des moindres carrées entre la distribution théorique P(D) et la distribution expérimentale normée  $N_{\text{exp-normée}}$ . Et nous utilisons le solveur d'excel pour déterminer les véritables valeurs de  $\sigma$  et  $\mu$ .

$\mu$	2,29894363
$\sigma$	0,14037486

Ces valeurs nous permettent alors de déterminer le diamètre moyen :

$$D_{\text{moy}} = e^{\frac{\mu + \sigma^2}{2}}$$

**Équation II.5**

Une procédure similaire a été utilisée pour déterminer la taille des plaquettes d'argile sans effectuer la modélisation de la distribution des tailles par une loi log-normale

### II.1.4. Préparation des floccs

Les ferrofluides sont dilués de manière à avoir une large gamme de concentrations et ce en utilisant la formule de conservation de la quantité de matière de l'Équation II.6

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

**Équation II.6**

Où  $C_1$  correspond à la concentration de la solution de ferrofluide initiale en mol/L,  $V_1$  le volume de la solution de ferrofluide initiale à prélever en L,  $C_2$  la concentration que l'on souhaite obtenir en mol/L et  $V_2$  le volume nécessaire à la préparation de la solution finale en L.

En utilisant la même formule, nous avons également préparé les différentes concentrations de suspensions d'argile.

Les dilutions de ferrofluides vont de 2 à 20000 et correspondent à des concentrations équivalentes en fer allant de 0,625 mol/L à  $6,25 \times 10^{-5}$  mol/L. Quant à l'argile, trois concentrations ont été préparées : 0,15g/L, 1,5g/L et 7,5g/L.

Pour la préparation des floccs, nous avons choisi de travailler à volumes de ferrofluides et de suspensions d'argile identiques et constants. Dans un flacon en verre, nous mettons 4 mL de suspension d'argile à laquelle nous ajoutons 4 mL de ferrofluide. Nous mélangeons la solution obtenue à l'aide d'un vortex pendant une minute à une fréquence de 10 Hertz, ce qui permet d'augmenter la probabilité de collision des nanoparticules avec les plaquettes d'argile et donc la formation des floccs.

Nous laissons ensuite les floccs décanter sous gravité durant 48h ou sous un gradient de champ magnétique à l'aide d'un aimant Néodyme-Fer-Bore durant 24h.

En ce qui concerne la préparation des floccs à partir des NP citratées et d'un polymère cationique commercial, le Polydiallyldiméthyl ammonium chloride (PDADMAC), la procédure est légèrement différente. Dans un flacon en verre, nous mettons 3,5 mL de suspension d'argile à laquelle nous ajoutons 3,5 mL de ferrofluide citraté puis 1 mL de solution de PDADMAC à une concentration donnée. Nous mélangeons la solution obtenue à l'aide d'un vortex pendant une minute à une fréquence de 10 Hertz.

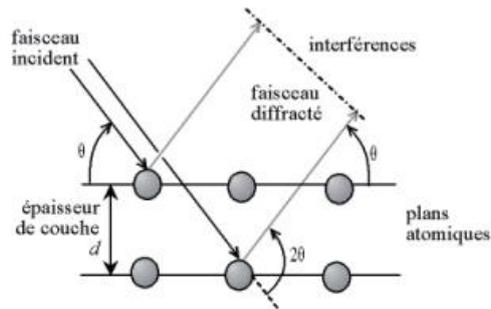
## **II.3. Méthodes de caractérisation**

Les matériaux de départ ainsi que les flocculats sont caractérisés en utilisant différentes méthodes afin de définir et de mieux maîtriser notre système. Nous décrirons ici ces différentes techniques de caractérisation et expliquerons ce que chacune d'elles apportent comme informations à propos des matériaux de départ et/ou des flocculats après décanteration sous gravité ou sous gradient de champ magnétique. Nous expliciterons la préparation des échantillons, préalable aux différentes techniques de caractérisation.

### **II.3.1. Diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X [4] est une technique de caractérisation qui permet d'avoir des informations sur la structure cristalline de matériaux. La diffraction sur poudre, que nous

avons utilisée, sert à l'identification de phases cristallisées. L'intérêt de l'utilisation des rayons X repose sur le fait que leurs longueurs d'onde sont du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Au cours de l'expérience, les rayons X atteignent les différents plans réticulaires et créent des interférences comme nous pouvons le voir sur la Figure 3. Les interférences dites constructives appelées aussi pics de diffraction seront par la suite déterminées grâce à la loi de Bragg de l'Équation II.7 :



**Figure 3 : Principe de fonctionnement de la diffraction des rayons X**

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda$$

**Équation II.7**

Où  $d$  est la distance interréticulaire généralement en Å,  $\theta$  l'angle d'incidence des rayons X en degrés,  $n$  l'ordre de réflexion et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X en nm.

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur les différentes familles de plan, nous effectuons un balayage du faisceau de rayon X suivant plusieurs angles d'incidences. Ce qui nous permet alors de déterminer les différentes distances réticulaires de l'échantillon analysé.

### **Préparation de l'échantillon :**

Dans notre cas, les échantillons ont été séchés afin de pouvoir effectuer la diffraction des rayons X. Nous avons placé l'échantillon en question dans une boîte de pétri, elle-même placée à l'étuve à 70°C pendant 24h. Une fois l'échantillon sec, nous avons gratté et broyé jusqu'à obtenir une poudre fine et légère. Cette poudre va par la suite être étalée sur une lame spécialement utilisée pour la diffraction des rayons X. Le balayage en  $2\theta$  se fait de 3 à 80° avec un pas de 0.02° par minute et une tension de 40 KV.

## II.3.2. Microscopie électronique à transmission et cryo-Microscopie électronique à transmission

Le principe de fonctionnement de la microscopie électronique à transmission est le même que la microscopie optique, à la différence que nous avons un canon qui génère des électrons et non pas une source lumineuse générant des photons. La Figure 4 nous montre clairement le principe du MET. Le canon à électrons produit un faisceau d'électrons dont la taille et l'angle d'incidence vont être réglé à l'aide de lentilles condenseurs. Le faisceau « bombarde » l'échantillon et une première image est formée par la lentille « objectif ». Cette dernière est d'une importance primordiale, car de sa qualité va dépendre la résolution de l'image ; elle ne permet cependant pas d'agrandir l'image.

Les lentilles suivantes sont les lentilles intermédiaires ; en modifiant leur distance focale, nous pouvons facilement obtenir une image ou un cliché de diffraction de la même zone de l'échantillon. Pour finir, l'agrandissement et la projection des clichés sont assurés par les lentilles projectrices nous permettant d'obtenir une image sur le plan d'observation.

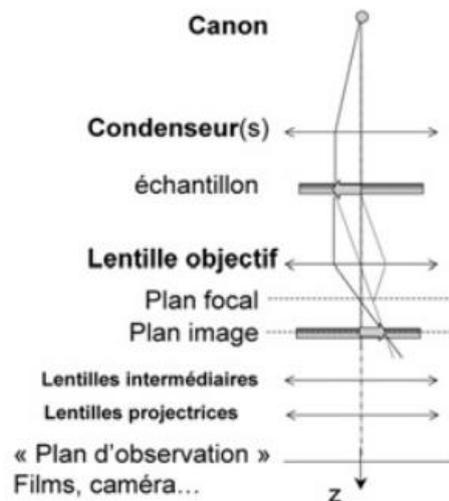


Figure 4 : Fonctionnement du microscope électronique à transmission

### Préparation de l'échantillon :

Une goutte de l'échantillon est déposée sur des grilles en cuivre recouvertes de carbone. Nous laissons alors l'échantillon sécher à l'air libre jusqu'à sa mise en place dans le microscope.

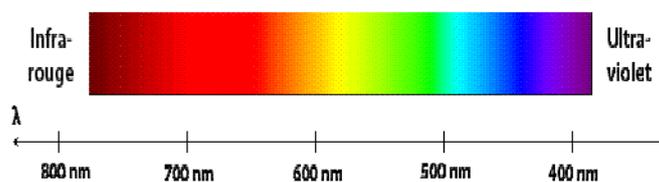
### Préparation des échantillons pour une visualisation par cryo-microscopie à transmission (cryo-MET):

La cryo-MET consiste à visualiser par MET des coupes d'échantillons liquides gelés. Dans le cas des suspensions colloïdales, l'intérêt principal de la méthode est d'éviter l'agrégation des colloïdes liée au séchage. L'échantillon est donc gelé par une « trempe » (un refroidissement brusque) qui permet de figer les particules dans l'état où elles étaient en phase liquide.

La procédure de préparation des échantillons pour la cryo-MET que nous avons utilisée est la suivante. D'une part, le préparateur dispose dans un bac de l'éthane liquide, au-dessus et perpendiculairement au bac, se trouve un dispositif permettant d'attraper une pince. D'autre part, est déposé sur une grille de cuivre recouverte de carbone une goutte de l'échantillon. Il est important que la goutte déposée sur la grille ne soit pas trop importante afin d'éviter les épaisseurs de glace trop importantes et non exploitables. La pince qui détient la grille est par la suite placée dans le dispositif prévu à cet effet et la pince est relâchée d'un coup sec dans l'éthane liquide. La grille y reste durant quelques minutes avant d'être placée dans la chambre prévue à cet effet dans le microscope.

### II.3.3. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Dans notre cas, la spectroscopie d'absorption UV-Visible nous a permis d'avoir des informations sur la concentration des différents composants dans une solution donnée. L'applicabilité de cette technique est conditionnée par le fait que la longueur d'onde des composants à quantifier doit se situer dans le domaine spectral en question (Figure 5).



*Figure 5 : Domaine spectral du visible*

Dans notre cas, le spectrophotomètre utilisé est à double faisceau. Une source de lumière blanche émet un rayon lumineux qui passe dans un monochromateur puis se subdivise en deux faisceaux : le premier traverse l'échantillon contenu dans une cuve de largeur L et le second traverse la cuve de référence contenant le solvant qui est généralement de l'eau

distillée. Une partie de ce rayonnement est absorbée et l'autre est transmise. L'absorbance est calculée grâce à l'Équation II.8 :

$$A = -\log \frac{I}{I_0}$$

**Équation II.8**

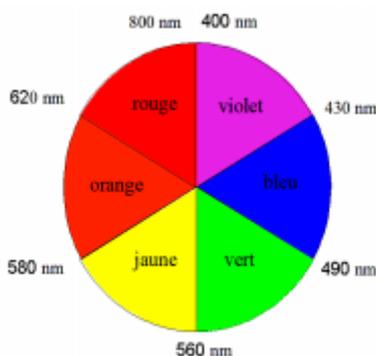
Nous déduisons la concentration de l'élément à doser à partir de la loi de Beer-Lambert de l'Équation II.9 :

$$A = \varepsilon Lc$$

**Équation II.9**

Avec A l'absorbance,  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire en  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , L la largeur de la cuve en centimètre et c la concentration de de l'élément concerné en mol/L.

Une solution colorée absorbe dans sa couleur complémentaire. Par exemple, si la solution est rouge, elle absorbe dans le vert entre 560 et 490 nm comme nous pouvons le voir sur la Figure 6 ci-dessous.



**Figure 6 : Complémentarité des couleurs**

### **Préparation de l'échantillon :**

Nous avons souhaité déterminer la concentration en argile et en NP restant dans le surnageant après la décantation.

La concentration en argile est déterminée en analysant le surnageant directement à une longueur d'onde de 650 nm, valeur pour laquelle nous sommes sûrs de n'avoir que le signal associé à l'argile sans être gêné par celui associé aux NP, du moins lorsque leur concentration est faible.

Par contre, en ce qui concerne la détermination de la concentration en NP, nous avons choisi d'utiliser l'analyse de la concentration équivalente en fer par colorimétrie [5]. Pour cette technique, nous prélevons 1 mL de surnageant auquel nous ajoutons 0,42 mL d'acide chlorhydrique concentré à 37%, cela afin de dégrader les nanoparticules. Nous chauffons pendant 5 minutes à 50°C, pour favoriser la dégradation des nanoparticules magnétiques ; une solution jaune pâle, caractéristique des ions ferriques, est alors obtenue. Successivement, un volume de 0,6 mL d'eau distillée est ajoutée à la solution pour diluer le mélange et un volume de 0,48 mL du Thio cyanate de potassium préparé à une concentration de 0,3 mol/L. En présence de fer III, le Thio cyanate de potassium forme un complexe rouge  $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$  que l'on détecte à 480 nm.

### II.3.4. Granulométrie laser

Il existe plusieurs techniques pour déterminer la taille des floccs étudiés. La première technique que nous avons envisagé est la diffusion dynamique de la lumière, mais le problème posé par les floccs étudiés est que leur taille est supérieure à celle imposée par l'appareil.

Nous nous sommes donc tournés vers la granulométrie laser où les tailles détectées sont comprises entre 500 nm et 500  $\mu\text{m}$ .

Cette technique est basée sur l'absorption et la diffusion de la lumière par un flux de particules dispersées en phase aqueuse. L'appareil en question possède deux capteurs. Le premier placé à 90° du faisceau laser incident détermine le diamètre de chaque particule passant sous le faisceau par la diffusion de la lumière à cet angle. La théorie de Mie permet de relier l'intensité de la lumière diffusée pour chaque particule à son diamètre [6]. Le second capteur placé à 180° du faisceau laser entrant mesure le diamètre des ombres de ces mêmes particules. Le diamètre final obtenu est une moyenne entre ces deux méthodes de mesure de diamètre. La distribution en taille obtenue correspond aux diamètres de toutes les particules passées sur le faisceau et qui ont été détectées par les capteurs.

Du fait de la précision de l'appareil, l'échantillon a dû être dilué à très grande échelle. La plupart du temps, la dilution s'effectue dans de l'eau milliQ pour s'assurer que les particules comptées par l'appareil correspondent à l'échantillon et non à des particules parasites. Pour une analyse précise de l'échantillon, le granulomètre laser ne doit pas compter plus de 10

000 particules par seconde. Par contre pour l'eau MilliQ, le compte de particules de « bruit de fond » ne doit pas dépasser 400 par seconde.

### **Préparation de l'échantillon :**

Comme expliqué précédemment, une dilution a été nécessaire pour mesurer la taille des floccs. Tout d'abord, les différents canaux de l'appareil sont lavés avec de l'eau MilliQ pour être sûr de ne pas polluer les échantillons (l'efficacité du nettoyage est vérifié grâce aux nombre de particules comptées par seconde qui doit être inférieur à 400 particules par seconde). Puis, 20 µL de floc sont dilués dans environ 100 mL d'eau MilliQ. Une partie de l'échantillon est injectée dans l'appareil pour vérifier que le compte ne dépasse pas 10000 particules par seconde. Si la limite est dépassée, nous diluons à nouveau la solution en ajoutant de l'eau MilliQ.

### **II.3.5. Diffusion dynamique de la lumière**

Cette technique d'analyse spectroscopique nous a permis d'avoir des renseignements seulement sur la taille des particules étudiées en suspension. L'appareil à notre disposition nous a permis de mesurer des tailles allant du nanomètre au micromètre. Le principe de cette technique consiste en l'utilisation d'un rayon laser qui atteint les particules présentes dans la cuvette et est diffusé dans toutes les directions. Le détecteur est placé dans notre cas à  $\theta = 173^\circ$  du faisceau laser incident et mesure l'intensité diffusée en fonction du temps. Le mouvement brownien des particules crée une variation stochastique de cette intensité diffusée. Le traitement de ce signal stochastique permet d'obtenir une fonction d'autocorrélation définie par l'Équation II.10 :

$$g^2(q; \tau) = \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}$$

*Équation II.10*

Où  $g^2(q, \tau)$  est la fonction d'autocorrélation de deuxième ordre à un vecteur d'onde  $q$  donné (à un angle  $\theta$  donné),  $I$  est l'intensité diffusée au cours du temps  $t$ ,  $\tau$  l'intervalle de temps, les crochets  $\langle \rangle$  dénotent l'opérateur mathématique espérance.

La fonction d'autocorrélation est une fonction décroissante dont la forme est proche d'une exponentielle. Dans le cas le plus simple nous pouvons modéliser cette fonction par une monoexponentielle obtenue par l'Équation II.11 :

$$g^1(q; \tau) = \exp(-\Gamma\tau)$$

**Équation II.11**

Où  $g^1(q, \tau)$  est la fonction d'autocorrélation de premier ordre,  $\tau$  l'intervalle de temps et  $\Gamma$  est le temps de relaxation du signal (constante caractéristique de la fonction d'autocorrélation)

Le temps de relaxation est lié au coefficient de diffusion  $D$  des particules par la relation suivante:

$$\Gamma = q^2 D$$

**Équation II.12**

Où  $q$  le vecteur d'onde dépend de la longueur d'onde du faisceau laser  $\lambda$ , de l'indice de réfraction du milieu  $n_0$  et de l'angle de diffusion  $\theta$  selon l'Équation II.13

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

**Équation II.13**

Sous l'hypothèse que les objets analysés aient une forme sphérique sans interaction en mouvement brownien, nous pouvons alors obtenir le rayon hydrodynamique grâce à la relation de Stokes-Einstein de l'Équation II.14 :

$$R_h = \frac{k_b * T}{6\pi * \eta * D}$$

**Équation II.14**

Avec  $R_h$  le rayon hydrodynamique en m,  $k_b$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température en kelvin,  $\eta$  la viscosité du fluide en Pa/s et  $D$  le coefficient de diffusion en  $m^2/s$ .

Des méthodes de traitement plus complexes de la fonction d'autocorrélation existent également lorsqu'on a plutôt une multiexponentielle décroissante, en particulier dans le cas d'échantillons avec plusieurs diamètres de particules caractéristiques.

**Préparation de l'échantillon :**

Cette technique de caractérisation ne nécessite pas une préparation spécifique de l'échantillon. Il suffit simplement de placer l'échantillon dans une cuve en plastique qui est par la suite placée dans l'appareil en question.

### II.3.6. Zétamétrie

Le potentiel  $\zeta$  est une grandeur qui permet d'avoir des renseignements sur la charge d'une dispersion et donc de sa stabilité colloïdale.

L'échantillon en question est placé dans une cuve capillaire en plastique avec une anode et une cathode en or. Le champ électrique  $E$  appliqué va faire que les particules avec une charge négative vont se diriger vers la cathode et les particules avec une charge positive vont se diriger vers l'anode. Le potentiel  $\zeta$  est relié à la mobilité des particules comme nous pouvons le voir dans la relation démontrée par Smoluckowski de l'Équation II.15 :

$$\zeta = \frac{\mu_e * \eta}{\varepsilon}$$

#### Équation II.15

Où,  $\mu_e$  représente la mobilité des particules en  $\text{cm}^2/(\text{V.s})^{-1}$ ,  $\eta$  la viscosité de l'échantillon analysé en Pa/S et  $\varepsilon$  la constante diélectrique en F/m.

La mobilité des particules est obtenue à partir de la mesure de l'effet Doppler de l'échantillon qui est déterminée en plaçant l'échantillon sous un faisceau laser en présence d'un champ électrique oscillant. Le décalage en phase ou en fréquence du laser après avoir traversé l'échantillon, lié à l'effet Doppler, dépend de la mobilité des particules.

#### Préparation de l'échantillon :

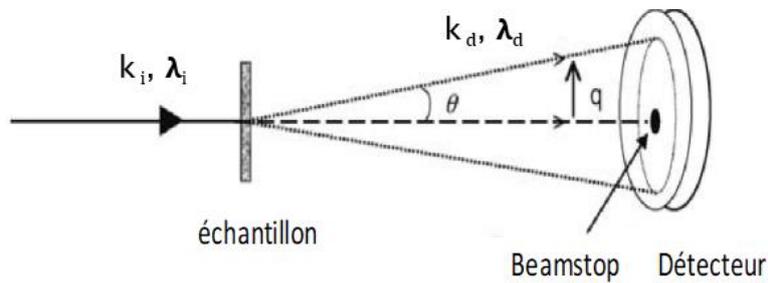
Ici encore, l'échantillon ne nécessite aucune préparation spécifique. Cependant, à partir d'un certain nombre d'utilisation, l'anode et la cathode de la cuve s'usent, il est donc très important de vérifier leur bon fonctionnement en testant notamment une solution connue ou solution tampon.

### II.3.7. Diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles

La diffusion aux petits angles est une technique de caractérisation qui nous a permis d'avoir des informations sur la structure d'un échantillon à différentes échelles.

Dans cette technique, nous avons utilisé deux types de rayonnement : la diffusion des rayons X aux petits angles et la diffusion des neutrons aux petits angles. Le principe de diffusion est le même dans les deux cas, la différence réside dans l'interaction entre l'onde incidente et la matière.

Dans le cas des rayons X, la diffusion se fait par les électrons des différents constituants présents dans l'échantillon. En ce qui concerne les neutrons, la diffusion est cette fois-ci faite par les noyaux des différents atomes de l'échantillon. Le principe de la diffusion aux petits angles est décrit sur la Figure 7 :



**Figure 7 : Principe de fonctionnement de la diffusion aux petits angles**

Un faisceau de longueur d'onde  $\lambda_i$  et de vecteur d'onde  $k_i$  traverse un échantillon. Une partie de ce faisceau de longueur d'onde  $\lambda_d$  et de vecteur d'onde  $k_d$  a été diffusé. Le détecteur va par la suite compter le nombre de photons dans le cas d'un rayonnement X ou de neutrons dans le cas de la diffusion des neutrons.

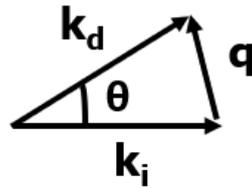
L'autre partie du rayon est transmise et pour éviter la saturation du détecteur et la détérioration de l'appareil, nous plaçons sur ce dernier un dispositif de piège à faisceau appelé « beamstop ».

Cette expérience est réalisée sous vide afin d'éviter toute absorption du faisceau par l'air.

Nous pouvons par la suite introduire le vecteur de diffusion  $q$  qui est la différence entre le vecteur d'onde incident et le vecteur d'onde diffusé comme nous pouvons le voir sur la Figure 8 ci-dessous :

$$q = k_i - k_d$$

**Équation II.16**



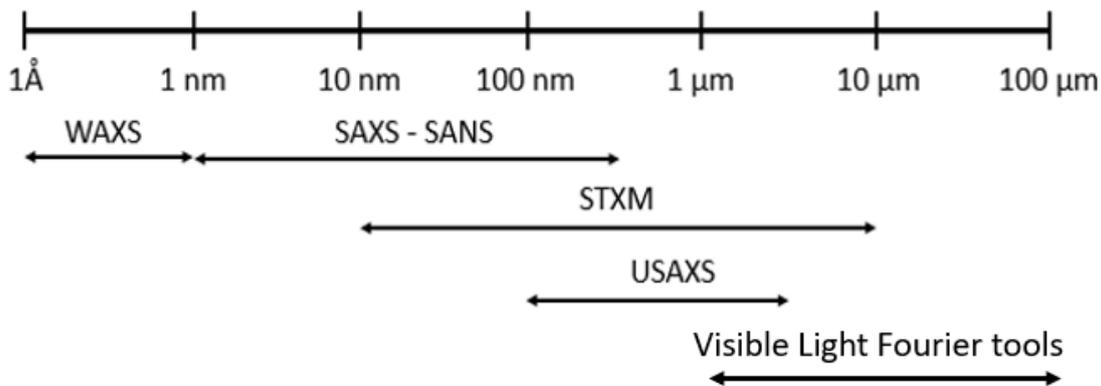
**Figure 8 : Vecteur de diffusion  $q$**

Cette grandeur  $q$  permet d'avoir des informations sur l'échelle d'observation de l'échantillon mais également sur la résolution d'observation. En effet, la valeur de  $q$  est inversement proportionnelle à la résolution spatiale :

$$q \sim 2\pi/d$$

**Équation II.17**

L'échelle d'observation va dépendre ici de la distance entre l'échantillon et le détecteur. Une distance de l'ordre de quelques mètres nous a permis d'avoir une échelle d'observation allant de 1 à 100 nm comme nous pouvons le voir sur la Figure 9:



**Figure 9 : Caractérisation multi-échelle**

Malgré l'utilisation de différents rayonnements, la diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles sont deux techniques de caractérisation complémentaires lorsqu'il s'agit d'avoir des informations structurales à propos d'un échantillon. Il s'agit dans les deux cas de mesurer une intensité en fonction du vecteur de diffusion  $q$  dans le même domaine de résolutions spatiales (environ 1 nm à 200 nm).

Soit une solution contenant  $N$  particules identiques dans un volume  $V$ . Si nous nous plaçons dans le cas d'une solution assez diluée pour qu'il n'y ait pas de liens entre les particules, l'intensité diffusée par unité de volume s'écrit comme l'indique l'Équation II.18 :

$$I(q) = \varphi * V_p * \Delta\rho^2 * P(q)$$

**Équation II.18**

Où  $V_p$  est le volume d'une particule,  $\varphi = N V_p / V$  est la fraction volumique en particules,  $\Delta\rho^2$  le terme de contraste ou la différence entre la densité de longueur de diffusion du solvant et celle des particules et  $P(q)$  est le facteur de forme de la particule. Ce dernier, nous a permis notamment d'avoir des renseignements sur la forme et la taille des particules du système.

Si nous nous plaçons dans le cas d'une solution où les  $N$  particules sont liées, il faut prendre en compte la modification de l'intensité diffusée par la particule car elle est influencée par la particule voisine. Nous introduisons alors un nouveau terme à l'Équation II.18 :

$$I(q) = \varphi * V_p * \Delta\rho^2 * P(q) * S(q)$$

**Équation II.19**

Où  $S(q)$  est le facteur de structure qui nous donne une information directe sur la corrélation entre les particules.

Dans le cas de la solution diluée,  $S(q)$  tend vers 1 car nous considérons qu'il n'y a pas de liaison entre les particules. De la même manière, à très petite échelle  $S(q)$  tend également vers 1 car nous considérons que nous sommes à l'échelle de la particule sachant que l'organisation structurale se fait à une échelle supérieure.

Compte tenu du fait que les deux techniques sont complémentaires, nous pourrions nous contenter d'utiliser que le SAXS pour avoir des informations structurales. Mais du fait de la complexité de notre système, l'utilisation du SANS est nécessaire.

En effet, les courbes de diffusion obtenues en SAXS nous donnent des informations sur la configuration structurale à la fois des nanoparticules et des argiles dans le floc. Ce qui est difficile à discerner.

Dans le cas du SANS, nous avons pu jouer sur le terme de contraste afin de masquer l'un des composants. En effet, la diffusion a lieu lorsqu'un objet présente un contraste avec le milieu dans lequel il se trouve comme par exemple les particules et le solvant utilisé. Cette différence de contraste se définit par la différence entre la densité de longueur de diffusion

des particules et celle du solvant en question. Le solvant le plus utilisé dans ces cas-là est l'eau légère ( $H_2O$ ) qui a une densité de longueur de diffusion négative ( $-0.56 \times 10^{-10} \text{cm}^{-2}$ ) alors que l'eau lourde ( $D_2O$ ) a une densité de longueur de diffusion positive ( $6.33 \times 10^{-10} \text{cm}^{-2}$ ). En préparant les échantillons dans un mélange  $D_2O/H_2O$  dans les proportions adéquates, nous pouvons faire en sorte d'ajuster la densité de longueur de diffusion du solvant avec l'un des deux composants ici les argiles.

Ce qui nous a permis alors de masquer le signal des argiles et de n'avoir que celui des nanoparticules dans le floc. Ce qui a facilité considérablement la tâche lorsque nous avons dû déterminer les facteurs de forme et de structure.

### **Préparation de l'échantillon :**

Au cours de ces travaux, les échantillons sont préparés de différentes manières suivant les techniques utilisées.

En SAXS, les échantillons sont analysés dans un capillaire en verre ou dans une cellule en céramique. Dans le premier cas, le capillaire en question fait 1 mm de diamètre. L'échantillon est déposé dans la partie supérieure du capillaire qui est plus large. Le capillaire est centrifugé pendant 1 minute à 1000 tr/min afin que l'échantillon descende dans le capillaire de manière homogène.

Dans le second cas, nous utilisons une cellule où l'échantillon est placé entre deux feuilles de mica avec un espaceur à largeur constante de 0,83mm.

Les mesures SAXS ont été effectuées à l'ESRF sur les lignes ID02 et BM26.

En SANS, nous utilisons des cellules de spectroscopie, en quartz, de 1 ou 2 mm d'épaisseur.

Les échantillons sont préparés dans un mélange  $D_2O/H_2O$  de 60/40 afin d'éteindre la contribution du signal de l'argile. Des mesures préalables de suspensions d'argile dans différents mélanges  $D_2O/H_2O$  nous ont permis de déterminer les proportions respectives des deux solvants afin d'éteindre le signal de l'argile.

Les mesures SANS ont été effectuées au LLB du CEA à Saclay sur les lignes PACE et PAXY du réacteur Orphée.

### **Traitement des mesures :**

En ce qui concerne les données SANS, les mesures d'intensité ont été effectuées à 3 distances échantillon/détecteur : 1 m, 3 m et 4,7 m. Pour les deux premières distances, la longueur d'onde du faisceau était de 4,5 Å, ce qui nous a permis d'accéder à une gamme de grand  $q$  ( $1,43 \cdot 10^{-2}$  à  $4,81 \cdot 10^{-1}$  Å<sup>-1</sup>). Pour la dernière configuration (distance échantillon/détecteur égale à 4,7 m) la longueur d'onde du faisceau était de 13 Å et nous a permis d'accéder à une gamme de  $q$  jusqu'à  $4 \cdot 10^{-3}$  Å<sup>-1</sup>.

Les données ont été traitées à l'aide du logiciel PASINET sur lequel nous avons pu normaliser les données, soustraire le signal du solvant (mélange D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O à 60/40) et assembler ces trois configurations afin d'avoir une seule courbe de diffusion.

Concernant les données SAXS, nous avons pu effectuer des mesures à deux distances 1 m et 3 m avec une longueur d'onde du faisceau de 1,033 Å sur la ligne BM26. Par contre, avec la ligne ID02, nous avons pu accéder à des valeurs de  $q$  allant jusqu'à  $8 \cdot 10^{-3}$  Å<sup>-1</sup>.

Ces données ont été traitées dans un premier temps avec Excel. Le signal de l'eau a été soustrait et chacune des données ont été divisé par la transmission de l'échantillon correspondant. Cela nous a permis d'obtenir l'intensité absolue (en cm<sup>-1</sup>). Après cela, nous avons utilisé un coefficient de proportionnalité dépendant du flux de photons que nous avons calculé à partir d'un échantillon de référence qui est le carbone vitreux [7].

Dans un second temps, ces données ont été entrées sur le logiciel IGOR qui nous a permis de modéliser les courbes de diffusion par la loi correspondante (LogNormalSphères).

### **II.3.8. Imagerie**

Cette technique de caractérisation innovante est complémentaire de la diffusion aux petits angles. En effet, elle nous permet de tracer une courbe de diffusion sur une gamme de  $q$  plus petite que celles du SAXS ou encore du SANS (donc d'accéder à des échelles d'observations bien supérieures (de l'ordre du 1 µm à 100 µm)).

Pour cela, nous utilisons des images de microscopie optique des flocs. L'image est analysée grâce à un programme informatique utilisant plusieurs opérations dont une transformée de Fourier [8], [9].

Ce qui nous permet de reconstituer une courbe de diffusion de la lumière visible aux petits angles.

L'image utilisée doit remplir plusieurs conditions imposées par le programme informatique utilisé. Dans un premier temps, l'image doit être enregistrée avec une extension .tif. Si l'image est en couleur (RGB), elle doit être convertie en noir et blanc (8bit). En effet, le programme utilisé ne prend pas en compte les différentes couleurs sur l'image.

Au niveau du programme, un fichier d'information est rempli. Il contient le nom exact de l'image, la conversion du pixel en nanomètre, la taille de l'image que nous souhaitons analyser (dans notre cas l'image en entier) ou encore l'application d'un filtre ou pas.

Une fois ces renseignements fournis, le programme est lancé et au bout de quelques minutes, nous obtenons plusieurs fichiers dont les plus importants :

- Le fichier avec les données permettant de tracer la courbe de diffusion ;
- L'image de diffraction permettant d'avoir des informations sur l'anisotropie de l'échantillon.

Nous noterons qu'il est nécessaire que la profondeur de champ soit inférieure à l'épaisseur de l'échantillon pour avoir effectivement un spectre de diffusion correspondant à une image 3D réelle.

### **Préparation de l'échantillon :**

En ce qui concerne l'échantillon en soit, plusieurs paramètres sont pris en compte lors de sa préparation. Il est important de s'assurer dans un premier temps que l'échantillon ne soit pas trop concentré et que l'on puisse distinguer les matériaux du fond. Lors de la prise de la photo à l'aide de la caméra, il faut s'assurer que la lumière soit homogène sur tout l'échantillon afin d'éviter les zones sombres qui pourraient fausser la courbe de diffusion finale. Enfin, un dernier paramètre important à prendre en compte est la profondeur de champ. Il s'agit de la zone dans laquelle doit se trouver l'échantillon pour obtenir une image que l'œil considère comme nette ; ce qui dépend de plusieurs paramètres comme l'ouverture du diaphragme ou encore la distance de mise au point.

Dans notre cas, l'échantillon n'est pas immobilisé directement entre la lame et la lamelle. Nous avons choisi d'utiliser un espaceur de 2 mm afin de s'assurer que l'échantillon ne soit pas écrasé et d'éviter ainsi de modifier la structure des floccs.

Un dépôt de 50  $\mu\text{L}$  d'échantillon est effectué dans l'espaceur entre la lame et la lamelle. Le diaphragme est complètement ouvert et la luminosité est réglée manuellement. Après plusieurs essais, nous nous sommes rendu compte que les meilleurs clichés étaient obtenus avec le grossissement x5.

### **II.3.9. Analyse thermogravimétrique**

L'analyse thermogravimétrique est une technique de caractérisation utilisée pour déterminer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps et d'une température ou un profil de température donné. Nous avons utilisé cette méthode afin de déterminer les pourcentages massiques en eau dans certains floccs argile /NP préparés.

Deux microbalances sont disposées cotes à cotes, sur l'une est déposée une nacelle vide et sur l'autre une nacelle contenant l'échantillon. Etant donné que nous travaillons sur un échantillon liquide, les nacelles utilisées sont en platine au lieu d'être en alumine et ce afin d'éviter toute modification de l'échantillon.

Les microbalances sont alors placées dans un four sous flux d'air sec ou de  $\text{N}_2$ .

L'ordinateur relié à l'appareil permet de vérifier la masse initiale de l'échantillon déposé (qui pour des raisons de précision ne doit pas dépasser 18 mg) puis de régler le profil de température que nous souhaitons appliquer à notre échantillon.

Dans notre cas, nous faisons un premier essai de profil de température qui va de 25°C à 700°C avec une vitesse de chauffage de 5°C par minute et 4 isothermes à 50°C, 70°C, 90°C et 110°C. Après le dernier palier, la vitesse de chauffage est passée à 10°C par minute.

Ce premier test nous permet de nous apercevoir qu'après 110°C plus aucune perte de masse n'est visible. Nous nous sommes donc contents pour les autres échantillons analysés de la première partie du profil de température sans pour autant monter jusqu'à 700°C.

#### **Préparation de l'échantillon :**

Ici encore, l'échantillon ne nécessite pas une préparation spécifique. Il faut tout de même savoir que les microbalances de l'appareil sont très fragiles. De ce fait, lors du dépôt dans les nacelles, il est primordial d'utiliser une pince et d'être très précis dans ses gestes.

### **II.3.10. Magnétométrie**

La magnétométrie est un procédé qui permet de mesurer l'aimantation d'un échantillon  $M$  auquel nous appliquons un champ magnétique  $H$ . Pour cela, plusieurs techniques existent. Nous nous sommes intéressés à deux d'entre-elles : la magnétométrie à échantillon vibrant et la magnétométrie SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

Un champ magnétique  $H$  est appliqué à l'échantillon et la réponse de ce même échantillon est enregistrée : il s'agit de l'aimantation  $M$ . Cette technique nous permet de déterminer les propriétés magnétiques des nanoparticules mais également d'avoir une idée de la distribution en taille.

Dans le cas du magnétomètre à échantillon vibrant, nous plaçons l'échantillon à traiter dans un électroaimant qui est mis en vibration à une fréquence de 200 Hz. Cette vibration induit une force électromotrice (f.e.m) qui est mesurée à l'aide d'un détecteur synchrone. Un ordinateur pilote le courant passant dans l'électroaimant (qui permet de faire varier l'intensité  $H$  du champ magnétique) et le détecteur synchrone et permet de calculer l'aimantation de l'échantillon. L'étalonnage de l'appareil permet de corrélérer la f.e.m. mesurée à l'aimantation  $M$  de l'échantillon.

La magnétométrie vibrante nous a permis de déterminer les courbes d'aimantation des dispersions de nanoparticules de maghémite D7 et D10, caractérisées par une forte stabilité colloïdale. Elle ne peut être utilisée pour les dispersions de NP magnétiques à faible stabilité colloïdale comme la fraction D30.

Le magnétomètre SQUID est basé sur un détecteur constitué généralement de deux jonctions Josephson montées en parallèle dans une boucle supraconductrice. Il nous permet quant à lui de mesurer l'aimantation d'échantillon à différentes températures. Mais ce qui va le plus nous intéresser ici, c'est sa capacité à mesurer de manière très fiable des aimantations d'échantillons très faibles, notamment pour des échantillons très dilués. Dans notre cas, nous avons utilisé cette méthode pour mesurer l'aimantation de certains floes (ces

mesures n'ont pas apporté de résultats probants et n'ont pas été présentées dans cette thèse) et également pour la suspension de NP magnétiques de la fraction D30.

### **Préparation de l'échantillon :**

Dans le cas du magnétomètre à échantillon vibrant, l'échantillon est placé dans un flacon en verre. Ce dernier est par la suite fixé à une tige qui est elle-même placée dans l'appareil.

En ce qui concerne le magnétomètre SQUID, nous avons dans un premier temps deux petites fenêtres au 2/3 d'une paille en plastique. A côté de cela, nous découpons un tube eppendorff de 0,5 mL de manière à ce qu'il puisse entrer dans la petite fenêtre. Nous utilisons une paille car elle possède la circonférence adéquate permettant sa fixation à la tige métallique placée dans l'appareil. Il est important de peser le tube avant et après ajout de l'échantillon afin d'avoir la masse exacte de ce dernier.

Il est aussi important de vérifier que le tube en question ne s'ouvrira pas une fois dans l'appareil, et pour cela, nous l'avons mis sous vide pour quelques minutes et nous avons vérifié que cela n'entraîne pas son ouverture.

Une fois la tige placée, nous réglons sa hauteur afin de garantir un résultat optimum, c'est-à-dire que le champ magnétique soit appliqué à l'échantillon en entier. Il faut savoir que l'électroaimant de l'appareil est plongé dans de l'hélium, donc une fois la hauteur réglée, nous avons vérifié que le niveau d'hélium est supérieur à 60%.

L'électroaimant est entouré d'une enceinte contenant de l'azote liquide ce qui évite notamment son épuisement. Il faut donc également vérifier que la quantité d'azote liquide est suffisante pour les mesures à effectuer.

Une fois toutes ces vérifications faites, il suffit de sélectionner le programme souhaité sur le logiciel adéquat et de lancer la mesure.

### **II.3.11. Turbidimétrie néphélométrique**

La turbidité est une propriété optique qui provoque la diffusion de la lumière. La lumière est généralement diffusée par les matières en suspension. Plus la proportion de lumière diffusée est grande plus la turbidité est élevée. Aucune eau n'a une turbidité nulle car elle est constituée par un ensemble de particules d'eau. Or même les particules d'eau pure diffusent

la lumière. Pour des particules en suspension dont la taille est suffisamment petite par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente, l'intensité de la lumière diffusée  $I$  est obtenue par la loi de Rayleigh :

$$I = I_0 N \left(\frac{d}{2}\right)^6 \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)^2 \left(\frac{1 + \cos^2\theta}{2R^2}\right)$$

**Équation II.20**

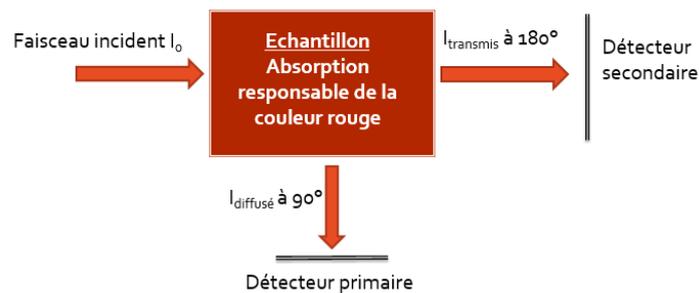
Où  $I_0$  est l'intensité du faisceau incident,  $N$  la concentration en nombre des particules,  $\theta$  l'angle de diffusion (angle entre le faisceau transmis et le faisceau diffusé),  $\lambda$  la longueur d'onde de la lumière,  $n$  l'indice de réfraction des particules,  $d$  le diamètre de la particule,  $R$  la distance par rapport aux particules.

Cette équation nous montre que l'intensité diffusée est directement proportionnelle à la concentration en particule. Ainsi la turbidité est corrélée à la quantité de particules dans le milieu.

La particularité de la turbidimétrie néphélométrique par rapport à la méthode de détermination de la turbidité par spectroscopie d'absorption UV-Visible (par mesure d'absorbance habituellement à  $\lambda=860$  nm), est le fait que l'absorption due à la couleur de l'échantillon n'est pas prise en compte (une eau turbide peut être aussi colorée ce qui fausse considérablement les mesures de turbidité par absorbance).

La Figure 10 donne le schéma de fonctionnement de cette technique. Un faisceau infrarouge réglé à  $\lambda=860$  nm est envoyé sur l'échantillon. Deux capteurs sont placés à  $180^\circ$  et  $90^\circ$ . Le détecteur placé à  $90^\circ$  mesure l'intensité du faisceau de lumière diffusée  $I_{90}$  qui augmente avec la quantité de matières en suspension dans l'échantillon. Le choix d'un tel angle permet de s'affranchir partiellement des effets de taille des particules. Dans le cas de petites particules la loi de Rayleigh montre l'intensité diffusée est minimum, mais quand la taille des particules augmente la théorie de Mie montre que l'intensité diffusée à  $90^\circ$  augmente peu et dépend peu de la taille de la particule. D'autre part, le capteur à  $180^\circ$  récupère l'intensité du faisceau transmis  $I_{180}$  qui sert de référence par rapport à l'intensité diffusée à  $90^\circ$ . L'utilisation de l'intensité de la lumière transmise comme référence plutôt que l'intensité du faisceau initial  $I_0$  permet de s'affranchir en partie des effets liés à la couleur de l'échantillon ( $I_{180}$  et  $I_{90}$  étant affectés de la même manière par la couleur de l'échantillon).

La turbidité néphélométrique est habituellement mesurée en FNU (Formazine Nephelometric Unit). La formazine est un polymère formant des particules de taille relativement monodisperses qui est utilisé dans ce cas précis comme étalon. En effet, des solutions à différentes concentrations de formazine sont préparées, sachant que chaque concentration donnera une valeur  $I_{90}/I_{180}$  différente. Nous obtenons donc une courbe d'étalonnage permettant de relier le ratio  $I_{90}/I_{180}$  obtenu à une valeur de turbidité FNU (correspondant à une concentration équivalente en particules de formazine)



**Figure 10 : Principe de fonctionnement du turbidimètre néphélométrique**

Avant toute mesure, deux étapes sont importantes pour garantir la bonne qualité des résultats :

- Le nettoyage des cuves : Une fois remplie, l'extérieur des cuves doit être nettoyé. Ce nettoyage externe se fait en deux étapes : la première est un nettoyage simple avec de l'eau distillée, suivie d'un séchage avec des essuyeurs de précision. La seconde étape est le nettoyage avec de l'huile de silicone à l'aide d'un chiffon microfibre. Cette dernière étape est cruciale car l'huile de silicone possède le même indice de réfraction que le verre et évite le dépôt de toute matière externe qui pourrait interférer avec le faisceau.
- L'indexation des cuves : Pour s'assurer que quelle que soit la cuve utilisée, les résultats obtenus soient comparables, il faut indexer les cuves. Pour cela, nous les remplissons d'eau distillée, nous les nettoyons comme décrit précédemment puis nous les plaçons dans l'appareil. Il s'agit de définir la position de chaque cuve pour laquelle nous obtenons la turbidité la plus faible pour l'eau (généralement autour de 0.05 FNU) et commune à toutes les cuves. Nous plaçons alors une légère marque sur la cuve pour pouvoir toujours la placer dans le même sens.

**Préparation de l'échantillon :**

Dans ce cas précis, nous avons besoin de 10 mL d'échantillon placé dans des cuves spécialement conçues pour le turbidimètre en verre. Cette cuve est par la suite rincée à l'eau distillée, séchée avec un essuyeur de précision puis nettoyée avec de l'huile de silicone à l'aide d'un chiffon microfibre. La cuve est par la suite placée dans le turbidimètre suivant la marque d'indexation. Une fois le couvercle refermé, la mesure est effectuée en quelques secondes.

**II.3.12. Spectroscopie d'absorption atomique**

La spectroscopie d'absorption atomique est une technique de caractérisation permettant d'accéder à la concentration d'un élément en solution. L'appareil est constitué d'une lampe à cathode creuse, où la cathode est en fer, cuivre ou or en fonction de l'élément que l'on souhaite doser. Par exemple si nous souhaitons doser le fer dans une solution donnée, nous utilisons la lampe à cathode creuse en fer. Cette même lampe est remplie d'un gaz inerte, en général de l'argon. Une fois allumée, le gaz s'ionise et arrache des électrons à la cathode permettant l'émission d'un rayonnement à la longueur d'onde de l'élément à doser, ce même rayonnement qui va alors passer dans une flamme à haute température résultant de la combustion d'un gaz (par exemple l'acétylène).

Au même moment, l'échantillon est vaporisé et atomisé pour passer dans la flamme sous forme d'atome entraînant une absorption à la longueur d'onde caractéristique de l'élément sélectionné. Nous obtenons donc une absorbance. Nous pouvons alors remonter à la concentration de l'élément à doser grâce à la loi de Beer-Lambert citée précédemment (Équation II.9).

**Préparation de l'échantillon :**

Dans notre étude, la spectroscopie d'absorption atomique est utilisée pour déterminer la concentration en fer des ferrofluides de départ. Pour se faire, nous devons nous assurer que la concentration en fer de la solution à analyser est comprise entre  $2.5 \times 10^{-5}$  et  $1 \times 10^{-4}$  mol/L. Dans une fiole jaugée de 100 mL, nous ajoutons 3 mL d'acide chlorhydrique concentré à 37% à 1 mL de ferrofluide à analyser puis nous chauffons pendant 5 minutes à 50°C pour aider à la dégradation des nanoparticules. Nous obtenons alors une solution jaune pâle caractéristique de la dégradation des nanoparticules de fer et de l'apparition des ions

ferriques. Nous complétons avec de l'eau distillée. Il est souvent nécessaire d'effectuer plusieurs dilutions suivies compte tenu de la concentration initiale des ferrofluides à analyser.

### **II.3.13. Carbone organique total**

Cette technique de caractérisation permet de déterminer la teneur en contaminants organiques dissous et non dissous dans l'eau. Plus précisément, il s'agit ici d'une mesure du NPOC (Non Purgeable Organic Carbon). Le principe de la mesure consiste à transformer les substances carbonées en un composé plus facile à doser, le CO<sub>2</sub>. La procédure est la suivante : l'échantillon est tout d'abord acidifié puis purgé par bullage d'un gaz inerte (ce qui permet d'éliminer le CO<sub>2</sub> inorganique et les toutes petites molécules organiques très volatiles (solvants à bas point d'ébullition, etc). Puis le liquide est pompé et introduit dans un four dans lequel il est oxydé à très haute température (environ 720°C). Dans le cas où la température n'est pas assez élevée pour assurer l'oxydation complète des composés carbonés, nous ajoutons un catalyseur ; dans notre cas, il s'agit du platine. Pour atteindre des gammes de mesures très élevées, l'échantillon est généralement dilué au préalable dans de l'eau MilliQ. La combustion entraîne alors la formation de dioxyde de carbone mesuré par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. La concentration en CO<sub>2</sub> est directement reliée à la concentration en carbone organique totale (en ppm).

#### **Préparation de l'échantillon :**

Les échantillons sont préparés dans des flacons en verre spécifiques à cette technique de caractérisation. Nous avons choisi de travailler dans 9 mL de solution au total. De ce fait, nous mélangeons 3 mL de l'échantillon à analyser à 6 mL d'eau MilliQ. Le flacon est par la suite recouvert de papier aluminium afin d'éviter tout contact et échange avec le milieu extérieur, notamment les particules contenues dans l'air. Un échantillon d'eau MilliQ est également analysé afin d'avoir une idée de sa pureté et donc de pouvoir retirer sa contribution en tant que solvant. Pour certains échantillons, soupçonnés d'être trop concentrés, nous avons choisi de travailler dans 9 mL ou 12 mL de solution avec seulement 1 mL de l'échantillon à analyser.

## Bibliographie

- [1] R. Massart, « Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 17, n° 2, p. 1247-1248, mars 1981.
- [2] O. Horner, S. Neveu, S. de Montredon, J.-M. Siaugue, et V. Cabuil, « Hydrothermal synthesis of large maghemite nanoparticles: influence of the pH on the particle size », *J. Nanoparticle Res.*, vol. 11, n° 5, p. 1247–1250, 2009.
- [3] M. Gautier, « Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. », p. 277.
- [4] S. Haziza et E. Deleporte, « Introduction à la diffraction par rayon X ». ENS Cachan, sept-2014.
- [5] G. Charlot, *Les Méthodes de la Chimie Analytique, quatrième édition*. Masson et Cie, 1961.
- [6] « Théorie de Mie », *Wikipédia*. 05-févr-2018.
- [7] F. Zhang, J. Ilavsky, G. G. Long, J. P. Quintana, A. J. Allen, et P. R. Jemian, « Glassy carbon as an absolute intensity calibration standard for small-angle scattering », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 41, n° 5, p. 1151–1158, 2010.
- [8] P. Levitz, « P. Levitz PHENIX CNRS-UPMC January 2016 », p. 18, 2016.
- [9] P. Levitz, G. Ehret, S. K. Sinha, et J. M. Drake, « Porous Vycor glass: The microstructure as probed by electron microscopy, direct energy transfer, small-angle scattering, and molecular adsorption », *J. Chem. Phys.*, vol. 95, n° 8, p. 6151–6161, 1991.

# **Chapitre III**

**Etude d'un premier système**

**modèle argile**

**beidellitique/NP magnétique**

**de maghémite**

## Table des matières

III.1. Introduction.....	103
III.2. Matériaux de départ .....	103
III.2.1. NP magnétiques de maghémite.....	103
III.2.2. Beidellite.....	111
III.3. Détermination des paramètres physicochimiques régissant la floculation du système beidellite T500 / NP de maghémite D10 .....	116
III.3.1. Introduction.....	116
III.3.2. Paramètres à fixer afin d'obtenir une floculation optimale et la reproductibilité des dosages spectroscopiques .....	118
III.3.3. Influence du paramètre R et de la concentration en argile sur la floculation et la décantation .....	124
III.4. Vitesses de décantation des floccs .....	132
III.4.1 Introduction.....	132
III.4.2 Différents modèles de décantation.....	133
III.4.3 Observation de la décantation des floccs et méthode de détermination des vitesses de décantation.....	144
III.4.4 Influence de la concentration initiale en argile, du paramètre R et de la présence du gradient de champ magnétique sur la vitesse initiale de décantation des floccs.....	147
III.4.5 Interprétation des résultats .....	149
III.4.6 Conclusion .....	152
III.5. Caractérisation macroscopique des floccs.....	152
III.5.1. Potentiel $\zeta$ des floccs.....	152
III.5.2. Volume final des floccs .....	154
III.5.3. Taille granulométrique des particules de floccs .....	157
III.6 Conclusion .....	158
Bibliographie .....	161

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Reproductibilité des mesures de quantité de particules restant dans le surnageant et estimation des erreurs absolues sur les % de NP et d'argile.....	123
---	-----

## Liste des figures

Figure 1 : Image MET de la fraction D10 .....	105
Figure 2 : Distribution en taille de la fraction D10 .....	106
Figure 3 : Aimantation globale de la fraction D10 .....	107
Figure 4 : Diffractogramme de Rayon X obtenu pour les NP de la fraction D10 .....	108
Figure 5 : Evolution du potentiel $\zeta$ et du diamètre DLS des NP de la fraction D10 en fonction du pH .....	110
Figure 6 : Image MET de plaquettes d'argile de la fraction T500 .....	112
Figure 7 : Distribution en taille de la fraction T500.....	113
Figure 8 : Diffractogramme de l'argile beidellitique correspondant à la fraction T500 .....	114
Figure 9 : Evolution du diamètre et du potentiel $\zeta$ de la Beidellite (fraction T500) en fonction du pH .....	115
Figure 10 : Influence du pH de la dispersion de NP sur la floculation-décantation ( $R=9,77$ après décantation 48h sous G).....	119
Figure 11 : Influence du temps de décantation (sous H ou G) sur le pourcentage de particules restant dans le surnageant.....	122
Figure 12 Evolution du %(Argile) restant dans le surnageant en fonction de R .....	125
Figure 13 Evolution du %(NP) restant dans le surnageant en fonction de R .....	126
Figure 14 : Superposition des points expérimentaux donnant le %(NP) en fonction de R et de la courbe théorique résultant d'un modèle simple d'adsorption irréversible des NP sur les argiles .....	130
Figure 15 : Diagramme d'équilibre métastable du système argile T500/ maghémite D10... ..	131
Figure 16 : Décantation en piston [10].....	138
Figure 17 : Modèles de décantation des floccs sous gravité [14].....	140
Figure 18 : Photo des floccs D10-T500 en train de décanter ( $R=521$ , [Argile] = 1,5 g/L) sous G et H à différents temps.....	144
Figure 19 : Evolution de la hauteur du front de décantation pour les floccs D10-T500 correspondant à des rapports $R=2, 10, 195$ et $521$ [Argile] = 1,5 g/L .....	145

Figure 20 : Evolution des vitesses de décantation sous G et H avec R .....	147
Figure 21 : Modèle structural simplifié choisi pour les floccs argile/NP (sphère noire = NP, plaquette d'argile = gris) .....	149
Figure 22 : Valeurs théoriques des forces de gravité et magnétique en haut de la suspension en fonction de R pour le modèle structural simplifié des floccs argile T500/NP D10.....	150
Figure 23 : Evolution du potentiel $\zeta$ des floccs T500/D10 en fonction de R (décantation sous G, C=1,5g/L en argile) .....	153
Figure 24 : Evolution du volume final des floccs T500/D10 en fonction de la concentration initiale en argile .....	155
Figure 25 : Evolution du volume final des floccs en fonction du mode de décantation et du rapport R. ([Argile] = 1,5 g/L) .....	155
Figure 26 : Evolution de la taille granulométrique des floccs en fonction du paramètre R et du mode de décantation (concentration initiale en argile = 1,5 g/L) .....	157
Figure 27 : Schéma montrant l'influence de rapport R sur les caractéristiques principales des floccs argile T500/ NP D10 .....	159

## **III.1. Introduction**

Ce chapitre est consacré à l'étude de la floculation d'un premier système modèle constitué de nanoparticules (NP) de maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et de plaquettes de beidellite, avec des caractéristiques en taille bien précises. La synthèse des NP et la purification des argiles ont été suivies d'un tri en taille afin de disposer de différentes gammes de diamètres, aussi bien pour les NP magnétiques de maghémite que pour les plaquettes de beidellite. Pour une première étude, nous avons choisi de travailler avec la fraction centrale de NP possédant un diamètre moyen de 10 nm que nous appellerons tout au long de ce chapitre la fraction D10 et avec les plaquettes d'argiles de taille moyenne la plus élevée, de l'ordre de 500 nm, que nous appellerons tout au long de ce chapitre la fraction T500. Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons les caractéristiques principales des deux types de matériaux de départ. Dans la seconde partie, nous présenterons les paramètres qui régissent la floculation du système, puis nous aborderons l'étude des vitesses de décantation des floccs. Nous finirons avec une étude macroscopique des volumes finaux après décantation, de la taille et de la charge des floccs.

## **III.2. Matériaux de départ**

### **III.2.1. NP magnétiques de maghémite**

#### **A. Généralités**

La fraction D10 se présente sous forme d'une dispersion aqueuse de NP possédant un pH = 1 à 2, dû à la présence de l'acide nitrique ajouté en cours de synthèse. Cette dispersion est caractérisée par une forte stabilité colloïdale qui, conjuguée à la forte susceptibilité magnétique des nanoparticules, implique un comportement de ferrofluide (pour les photos illustrant ce qu'est un ferrofluide, voir figure 7 du chapitre I). Nous observons toutefois un faible résidu solide au fond du flacon indiquant la présence d'agrégats.

Nous avons déterminé la fraction volumique en NP de maghémite dans la dispersion étudiée par détermination de la concentration équivalente en fer et ce à l'aide de la spectroscopie d'absorption atomique, une technique fiable et précise pour ce type d'analyses.

Comme expliqué dans la partie II.2.3, une dégradation des NP avec de l'acide chlorhydrique concentré à 37% est nécessaire. Elle est suivie d'étapes successives de dilution avec de l'eau distillée.

Après calcul, nous obtenons alors une concentration équivalente en fer de  $[Fe]=1,25$  mol/L dans la fraction D10. A l'aide de l'Équation III.1 nous pouvons remonter à la fraction volumique en nanoparticules  $\phi_{Fe_2O_3}$

$$\phi_{Fe_2O_3}(\%) = \frac{100 \cdot M_{Fe_2O_3}}{2 \cdot \rho_{Fe_2O_3}} [Fe]$$

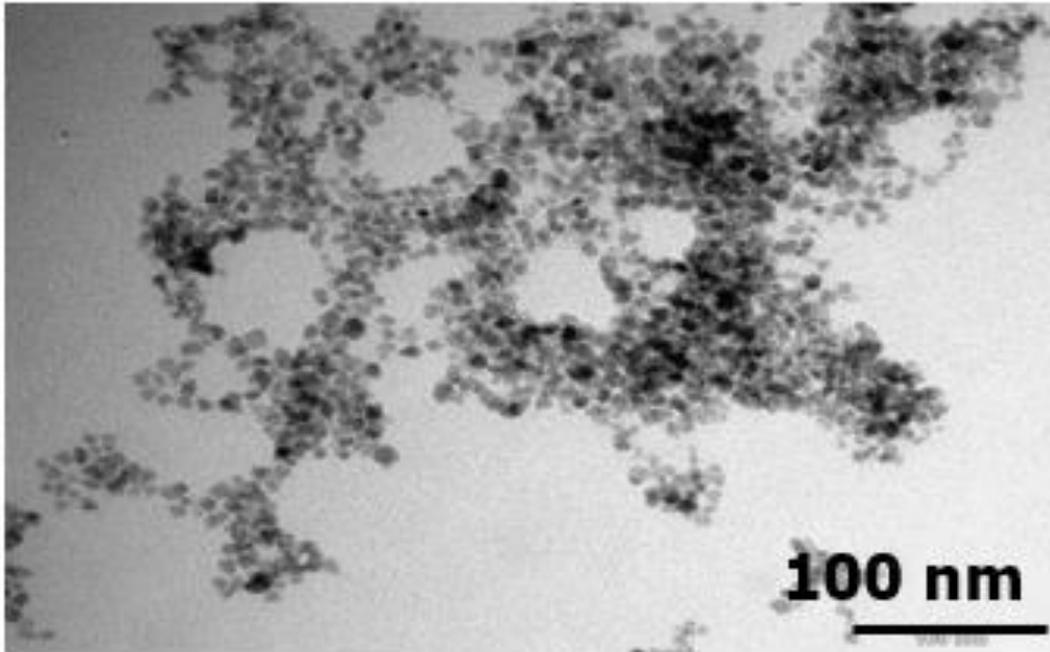
### Équation III.1

où  $M_{Fe_2O_3}$  et  $\rho_{Fe_2O_3}$  sont respectivement la masse molaire et la masse volumique de la maghémite.

Le rapport  $\frac{100 \cdot M_{Fe_2O_3}}{2 \cdot \rho_{Fe_2O_3}}$  étant égal à 1,54, le calcul nous donne une fraction volumique de 1,92%, ce qui est une valeur tout à fait habituelle pour les fractions de ferrofluide triées obtenues à partir du procédé Massart.

## **B. Détermination du diamètre moyen et de la dispersion en taille des NP par microscopie électronique à transmission (MET)**

La taille moyenne des NP correspondant à la fraction D10 et leur polydispersité peuvent être déterminées de différentes manières qui incluent la microscopie électronique à transmission, la diffraction des rayons X, la magnétométrie et la diffusion dynamique de la lumière. Nous avons utilisé la méthode la plus simple basée sur l'utilisation des clichés de microscopie électronique à transmission. La Figure 1 présente une image MET des NP de la fraction D10.



*Figure 1 : Image MET de la fraction D10*

La Figure 1 nous montre que les NP ont une morphologie relativement irrégulière, bien qu'on puisse les considérer comme approximativement sphériques (faible anisotropie de forme). Nous observons une variabilité dans leur taille, malgré la procédure de tri qui a permis de diminuer leur polydispersité.

Afin d'obtenir une taille moyenne représentative de la fraction D10, nous avons analysé plusieurs images MET à l'aide du logiciel Image J ce qui nous a permis de mesurer le diamètre de Féret d'un grand nombre de NP (environ 250).

Les données ont été traitées de manière à avoir une distribution de taille qui a été par la suite modélisée par une loi log-normale. La Figure 2 nous donne la distribution en taille des NP et la loi log-normale permettant de la modéliser pour la fraction D10.

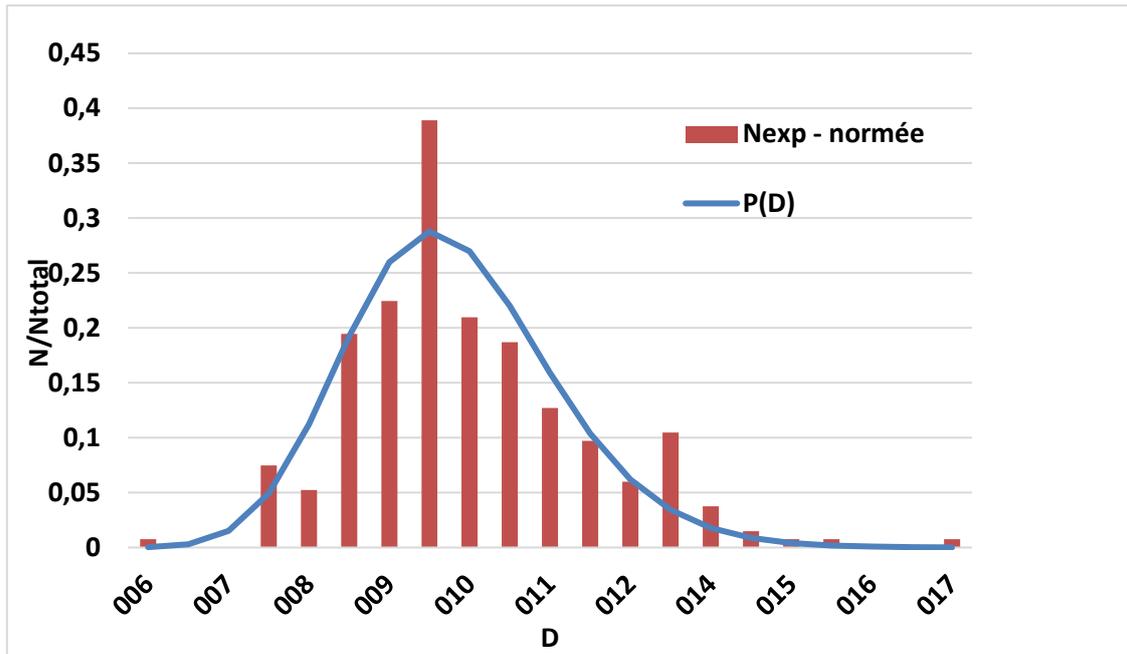


Figure 2 : Distribution en taille de la fraction D10

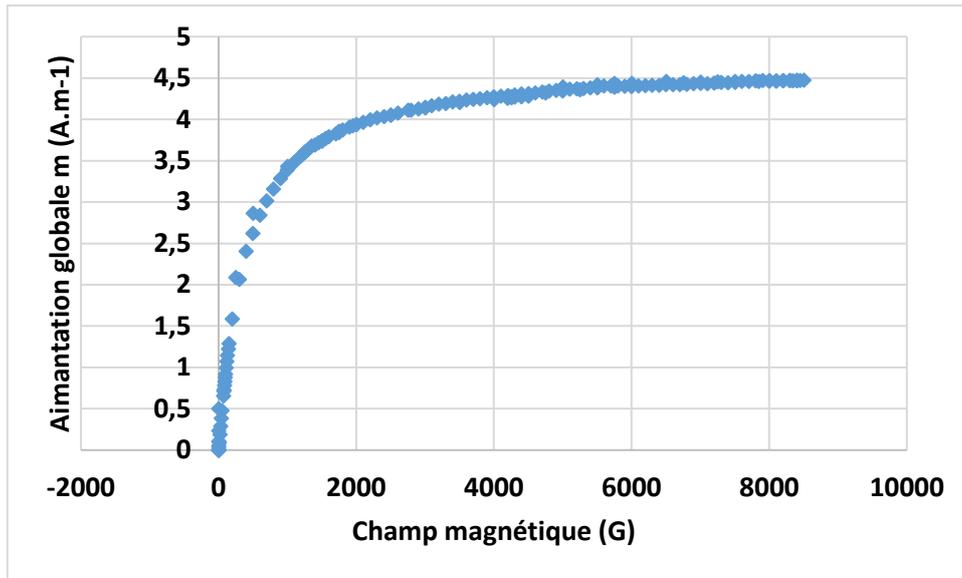
(N<sub>exp</sub>-normée=données brutes ; P(D) = modélisation)

Les valeurs obtenues pour les deux paramètres régissant la loi log-normale,  $\mu$  et  $\sigma$  (respectivement l'espérance et l'écart type du logarithme du diamètre), sont 2,29 et 0,14. Le diamètre moyen des NP obtenu à partir de ces deux grandeurs est de 10,06 nm. Il correspond approximativement au diamètre moyen expérimental déterminé directement à partir du diamètre de Féret des NP qui est de 10,3 nm.

En outre la valeur de  $\sigma$  nous permet aussi de nous renseigner sur la polydispersité des NP. Plus sigma est proche de 0, plus les NP sont monodisperses. Dans notre cas, un  $\sigma$  de 0,14 est preuve de NP assez monodisperses (il est habituellement de l'ordre de 0,4 pour des NP non triées en taille [1])

### C. Propriétés magnétiques

Afin d'étudier les propriétés magnétiques des NP de maghémite, nous avons utilisé un magnétomètre à échantillon vibrant. Nous avons donc appliqué sur l'échantillon de la fraction D10 un champ magnétique croissant, et nous avons déterminé le moment magnétique du matériau en présence de ce champ par unité de volume, communément appelé aimantation. La Figure 3 nous présente la courbe d'aimantation obtenue pour la dispersion concentrée de NP.



**Figure 3 : Aimantation globale de la fraction D10**

La courbe obtenue, qui montre une forte aimantation dès les faibles champs, une aimantation à saturation, atteinte rapidement et une réversibilité parfaite, est caractéristique du comportement superparamagnétique des NP qui résulte de leur faible taille, de leur faible énergie d'anisotropie magnétique et de leur dispersion dans un milieu peu visqueux.

Nous pouvons extraire de cette courbe, dans un premier temps, deux grandeurs. Le plateau que nous atteignons correspond à l'aimantation à saturation  $M_s$  qui est égale ici à  $4,5 \text{ A.m}^{-1}$ , où tous les moments magnétiques individuels sont orientés en fonction du champ et ne forment plus qu'un seul et même domaine. La pente initiale quant à elle correspond à la susceptibilité magnétique initiale  $\chi$  de la suspension.

Cette technique de caractérisation nous a également permis d'avoir une idée du diamètre moyen et de la distribution en taille des NP, la courbe obtenue pouvant être modélisée par l'équation de Langevin [2]. Après calcul, nous obtenons un diamètre moyen de 9 nm avec un paramètre  $\sigma$  de 0,45.

Ces résultats ne se recoupent pas parfaitement avec ceux obtenus par analyse d'image en microscopie électronique à transmission. La valeur légèrement inférieure du diamètre moyen obtenue par magnétométrie pourrait être expliquée par le fait que la surface des NP est constituée d'atomes de fer non ordonnés qui ne participent pas à l'aimantation globale du matériau. En outre il faut savoir que la détermination de la taille de NP en utilisant la

magnétométrie vibrante est précise quand il s'agit de petites NP ne dépassant pas les 8 nm. A partir de 10 nm, l'équation de Langevin ne s'applique plus vraiment (les NP ayant tendance à former de petits agrégats) et les résultats obtenus ne sont pas parfaitement représentatifs de la suspension étudiée. C'est pour cela que pour la suite, nous utiliserons la taille obtenue grâce à l'analyse d'image MET.

#### D. Diffraction des rayons X (DRX)

Grâce à la DRX, nous avons pu confirmer que les échantillons synthétisés sont bien des NP magnétique de maghémite,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . La Figure 4 nous présente le diffractogramme de poudre obtenu pour les NP de la fraction D10 après séchage.

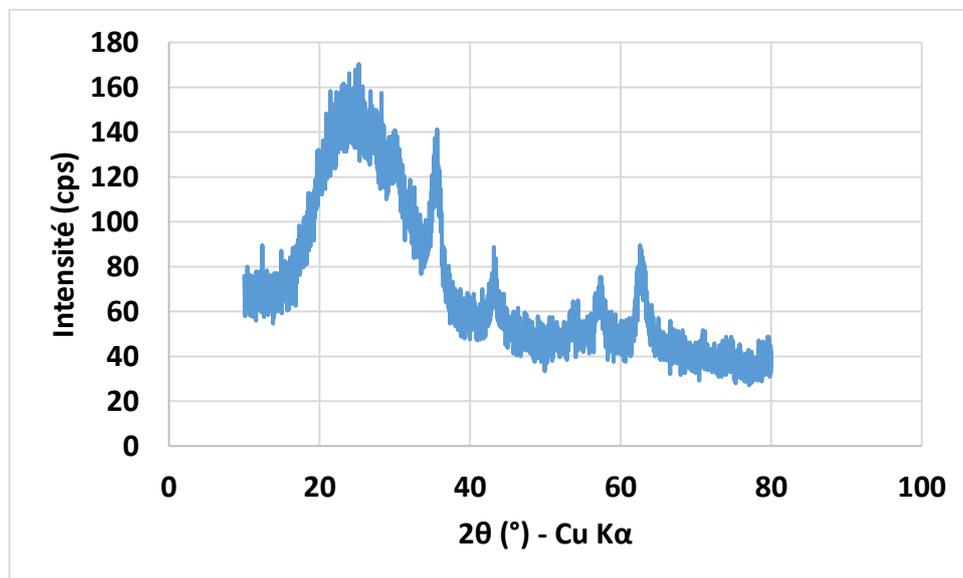


Figure 4 : Diffractogramme de Rayon X obtenu pour les NP de la fraction D10

Le diffractogramme de poudre présente des pics qui peuvent être reliés aux distances caractéristiques de la structure cristalline des NP grâce à la loi de Bragg. Les NP de maghémite possèdent une structure cristalline spinelle inverse (groupe d'espace  $P4_132$ ). Les pics principaux du diffractogramme correspondent aux distances  $d_{220}$ ,  $d_{311}$ ,  $d_{400}$ ,  $d_{511}$  et  $d_{440}$  (respectivement à 2.96, 2.50, 2.08, 1.60, et 1.46 Å). Nous ne pouvons exclure toutefois la possibilité que malgré l'étape d'oxydation, les NP soient constituées au moins partiellement de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) à la place de la maghémite. En soi, les diffractogrammes de ces deux types de NP sont identiques, les deux types de matériaux possédant une structure spinelle inverse. Dans certains cas, la maghémite présente deux pics supplémentaires à  $23,77^\circ$  (210) et  $26,10^\circ$  (211). Mais il est important de noter que l'intensité de ces pics est très faible en

comparaison des autres pics et il est donc très difficile de les observer sur le diffractogramme. En outre, des auteurs affirment que les NP de maghémite présentant un certain désordre structural, leur groupe d'espace est parfaitement identique à celui de la magnétite (groupe  $Fd3m$ ) et que dans ce cas les deux diffractogrammes sont parfaitement identiques [3].

### **E. Etat de la surface et stabilité colloïdale des NP de maghémite en fonction du pH**

Les NP de maghémite possèdent habituellement une stabilité colloïdale dans deux zones de pH : à pH acide et basique. Cette stabilité colloïdale est liée à l'état de leur surface, chargée positivement en milieu acide et négativement en milieu basique. Ces propriétés peuvent toutefois légèrement varier d'un échantillon à l'autre. Or, une bonne connaissance de la stabilité colloïdale et de l'état de surface des NP est fondamentale pour étudier leur floculation avec les plaquettes d'argile. Nous avons donc étudié comment variaient la stabilité colloïdale et la charge de surface des NP de la fraction D10 en fonction du pH, à l'aide de deux outils, la diffusion dynamique de la lumière (DLS) et la zétamétrie.

La mesure du diamètre DLS permet de repérer la formation d'agrégats, tandis que le potentiel  $\zeta$  est relié à la charge de surface des NP. Mais pour que ces techniques fonctionnent, la suspension de NP ne doit pas être trop concentrée (il faut éviter qu'elle soit trop opaque), et c'est pour cela que nous avons choisi de la diluer dans de l'acide nitrique à pH=2. A cette solution diluée, nous avons ajouté progressivement une base forte, le TMAOH (Hydroxyde de tétraméthylammonium) jusqu'à atteindre un pH d'environ 12. L'utilisation de cette base nous permet notamment d'observer les étapes de floculation en milieu neutre et de défloculation en milieu basique. L'hydroxyde de sodium ne peut pas être utilisé ici car les ions  $\text{Na}^+$  sont des agents floculants et risquent de faire floculer la suspension dès les premiers ajouts.

Nous avons observé ainsi au fur et à mesure de l'ajout de la base, l'évolution du potentiel  $\zeta$  ainsi que du diamètre DLS des NP. La Figure 5 nous donne les résultats de cette étude.

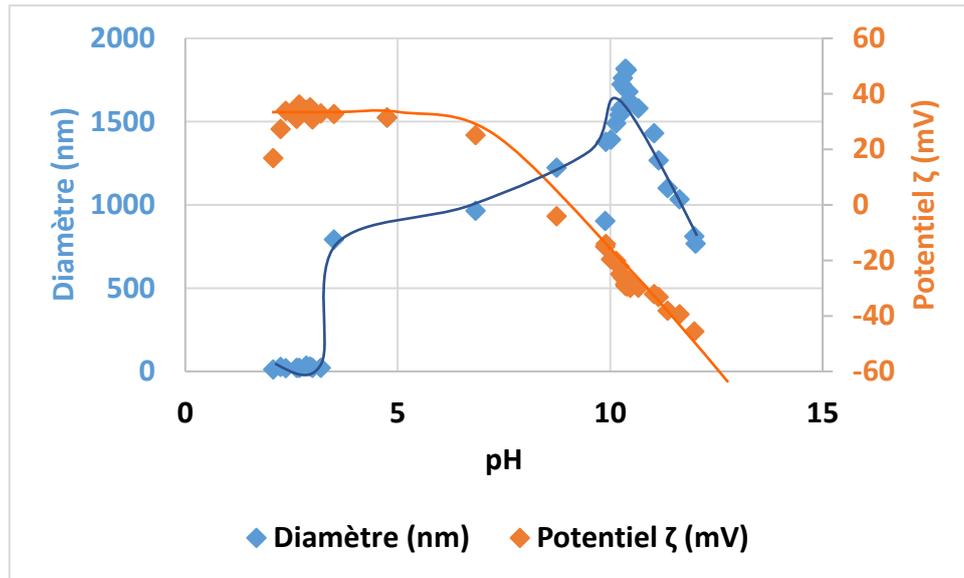


Figure 5 : Evolution du potentiel  $\zeta$  et du diamètre DLS des NP de la fraction D10 en fonction du pH

Comme nous pouvons le voir, à pH acide, les NP présentent un potentiel  $\zeta$  positif qui se situe autour de 30 mV ce qui n'est pas loin de la valeur que nous trouvons dans la littérature qui est d'environ 25 mV [4]. Cette valeur prouve la présence d'une charge positive à la surface des NP.

Dans ce cas, la charge de surface est suffisante pour que les forces de répulsion électrostatique prédominent et confèrent une stabilité colloïdale à la suspension. Nous obtenons donc pour les NP, un diamètre DLS assez faible, de l'ordre de 25 nm. Toutefois, la valeur relativement élevée de ce diamètre DLS par rapport au diamètre mesuré par MET pourrait être liée à la présence de petits agrégats de NP dans la fraction D10.

Au fur et à mesure que le pH augmente, les charges positives sont neutralisées et le potentiel  $\zeta$  diminue jusqu'à atteindre une valeur nulle et ce pour un pH compris entre 6,5 et 8,5 (le point isoélectrique de la surface de la maghémite est habituellement à pH 7 [5]). Parallèlement, les répulsions électrostatiques diminuent entraînant l'agrégation des NP. Cette agrégation est visible sur cette même figure, où nous voyons clairement que l'augmentation du pH au-delà de 3,5 entraîne une très forte augmentation du diamètre DLS des NP. A partir d'un pH d'environ 8,5, toutes les charges positives ont été neutralisées et de nouvelles charges, ici négatives, apparaissent à la surface des NP, comme le montre clairement l'évolution du potentiel  $\zeta$  qui, à pH basique, est négatif. La solution retrouve alors une certaine stabilité colloïdale du fait de la réapparition des forces de répulsion

électrostatique, comme le montre la diminution du diamètre DLS. Cette dernière étape de défloculation est toutefois beaucoup plus compliquée à observer ; les diamètres DLS atteints lors de l'ajout progressif de la base restent très élevés (autour de 500 nm). En revanche, si nous passons d'une seule traite d'un pH 2 à un pH 12, et qu'on mesure le diamètre DLS avant et après ajout de la base, nous avons alors des tailles très proches, les NP n'ayant pas le temps de s'agréger entre elles aux pH intermédiaires.

En conclusion, le comportement colloïdal et l'état de surface des NP de la fraction D10 en fonction du pH est classique, avec en particulier une zone de pH comprises entre 2 et 6,5 où elles sont chargées positivement, ce qui permet une stabilité colloïdale entre pH 2 et 3,5 (malgré la présence d'agrégats).

### III.2.2. Beidellite

#### A. Généralités

La fraction T500 se présente sous forme d'une suspension aqueuse de plaquettes d'argile de pH proche de la neutralité (pH = 6,2), de faible force ionique. Cette suspension est caractérisée par une stabilité colloïdale assez élevée, la décantation des plaquettes d'argile commençant n'à être visible qu'au bout de 15 jours environ.

La concentration massique en plaquettes d'argile dans la suspension - déterminée à l'aide d'une simple pesée, suite à l'évaporation de l'eau pendant une nuit à l'étuve à 70°C – est de 15,1 g/L. Par ailleurs, nous avons déterminé la formule brute approchée des plaquettes d'argile grâce à l'analyse EDX, couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB) effectuée sur la suspension séchée (les images MEB n'ayant que peu d'intérêt nous avons fait le choix de ne pas les présenter). A partir des pourcentages atomiques des différents éléments donnés par l'EDX nous avons obtenu la formule suivante :



#### Équation III.2

Ce résultat n'est pas très éloigné des données de la littérature qui retrouve comme formule  $[\text{Si}_{7,27}\text{Al}_{0,73}][\text{Al}_{3,77}\text{Fe}_{0,11}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0,67}$  [6].

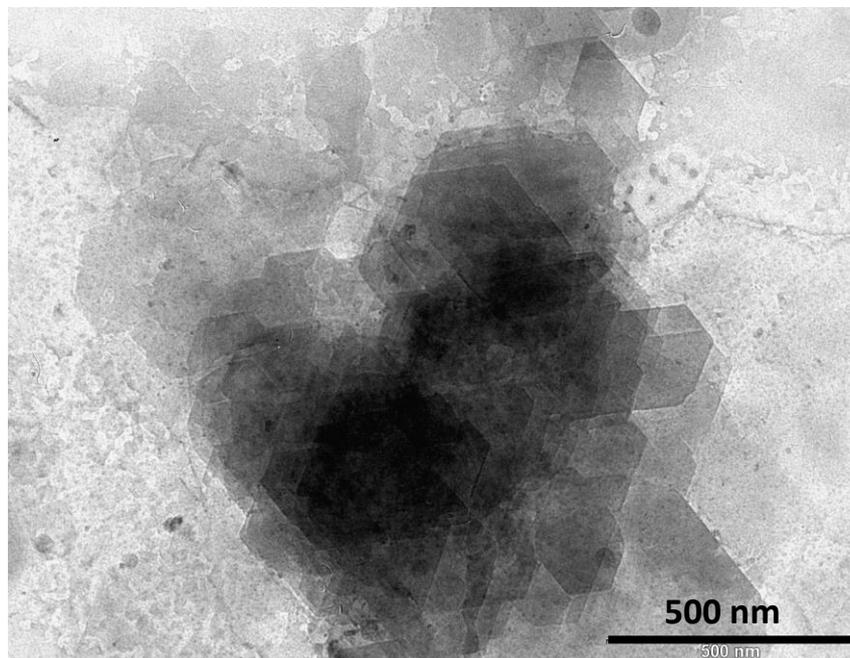
La présence d'une grande quantité d'ions  $\text{Na}^+$  indique que les charges de surface négatives des plaquettes d'argile, liées à la présence d'ions de faible valence ( $\text{Al}^{3+}$ ...) dans les feuillets

tétraédriques de silicate sont neutralisées par ce cation peu flocculant qui va donc permettre en phase aqueuse une exfoliation quasi-complète des plaquettes d'argile. L'analyse EDX confirme également la faible quantité de fer dans l'argile ce qui va permettre d'utiliser l'analyse chimique du fer afin de doser spécifiquement les NP restant dans le surnageant après floculation des mélanges argile/NP.

La charge de surface élevée des plaquettes d'argile pourrait être également confirmée par la détermination de la capacité d'échange cationique. Cette technique basée sur l'échange des cations interfoliaires ( $\text{Na}^+$ ...) à l'aide d'un complexe cation coloré, l'ion hexaaminocobalt, permet de déterminer la densité de charge négative. Dans le cas des argiles beidellitiques purifiées et triées par les méthodes décrites au chapitre II, cette charge négative est habituellement comprise entre  $-0,1$  et  $-0,25 \text{ C.m}^{-2}$  [7].

### **B. Détermination de la taille et de la morphologie des plaquettes par microscopie électronique à transmission (MET)**

La Figure 6 nous montre une image MET de la fraction T500 des argiles.



**Figure 6 : Image MET de plaquettes d'argile de la fraction T500**

L'image MET montre clairement la morphologie hexagonale des plaquettes d'argile. Les particules conservent également une certaine polydispersité en dépit de la procédure de tri utilisée.

Afin d'établir la taille moyenne représentative de la fraction T500, nous avons analysé plusieurs images MET, à l'aide du logiciel Image J qui nous a permis de mesurer le diamètre de Féret d'un grand nombre de plaquettes (environ 100).

Les données ont été traitées de manière à avoir une distribution de taille. La Figure 7 nous donne la distribution en taille des plaquettes d'argile.

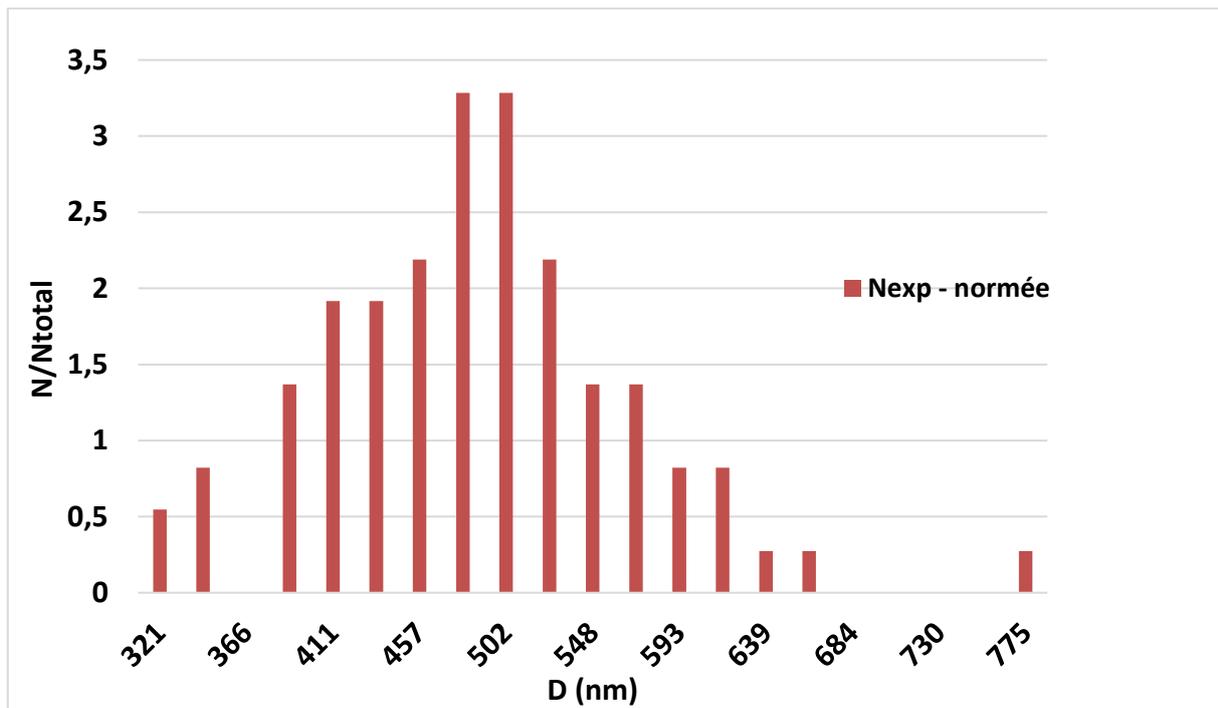


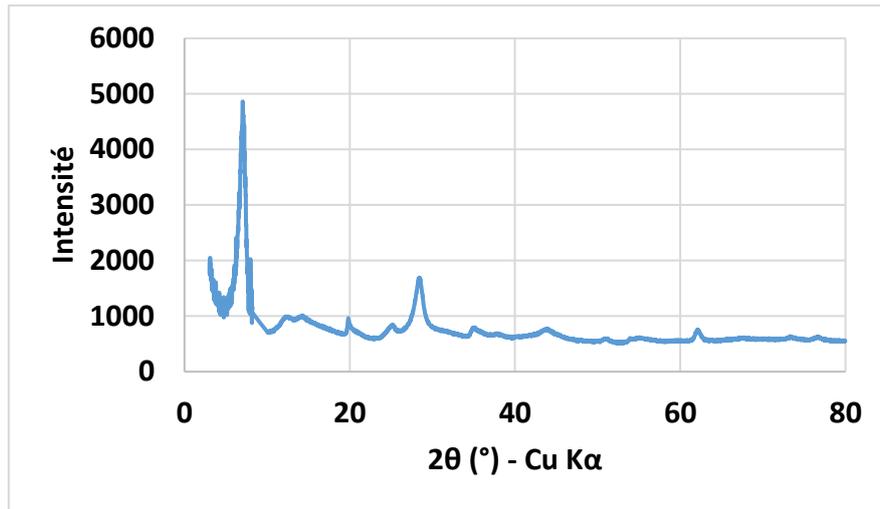
Figure 7 : Distribution en taille de la fraction T500

Cette distribution en taille n'a pas pu être modélisée par une loi log normale.

Cependant, après calculs, nous trouvons comme nous le pensions une taille moyenne de 486 nm. Pour plus de facilité et pour le reste de la thèse, nous arrondissons cette taille à 500nm.

### C. Diffraction des rayons X

Dans ce cas précis, la DRX nous permet d'avoir une idée assez précise de la nature et de la pureté de notre argile. Le diffractogramme de poudre obtenu pour la fraction T500 après séchage est présenté ci-dessous.



**Figure 8 : Diffractogramme de l'argile beidellitique correspondant à la fraction T500**

Le pic le plus intéressant ici est celui de plus forte intensité qui se trouve à  $7,02^\circ$ . En appliquant la loi de Bragg, nous avons une distance de  $12,5 \text{ \AA}$ , ce qui correspond à la distance inter lamellaire  $d_{001}$  des plaquettes d'argiles [8].

On retrouve également les pics à  $14,8^\circ$ ,  $19,9^\circ$  et  $61^\circ$  correspondant respectivement à des distances  $d_{002}$  à  $6,0 \text{ \AA}$ ,  $d_{003}$  à  $4,2 \text{ \AA}$  et  $d_{060}$  à  $1,5 \text{ \AA}$ . Cette dernière distance est caractéristique des argiles de type TOT di-octaédrique comme c'est le cas ici avec la Beidellite.

Il est également possible de détecter des pics qui correspondent à d'autres types d'argiles. Dans notre cas, nous avons un pic à  $12,4^\circ$ , qui correspond à la Kaolinite et deux pics à  $28,5^\circ$  et  $44,3^\circ$  qui correspondent au quartz [8].

Il sera intéressant d'observer par la suite le devenir de la distance interlamellaire  $d_{001}$  de  $12,5 \text{ \AA}$  lorsqu'on ajoute les NP. Cet élément pourra nous informer sur la structure des floccs à l'état sec.

#### **D. Stabilité colloïdale et état de la surface des plaquettes d'argile en fonction du pH**

De la même manière que pour les NP magnétiques de maghémite, l'état de la surface et la stabilité colloïdale des plaquettes d'argile ont été évalués sur toute une gamme de pH à l'aide de la DLS et de la zétamétrie.

Nous avons choisi de travailler sur une solution d'argile à une concentration de  $1,5 \text{ g/L}$ . Cette solution a un pH d'environ  $6,5$ . Afin d'avoir une idée du comportement des plaquettes sur

toute la gamme de pH, nous avons choisi d'utiliser pour obtenir des pH basiques la même base que pour les NP magnétiques : le Tétraméthylammonium hydroxyde (TMAOH).

En ce qui concerne le passage aux pH acides, nous avons choisi d'utiliser une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,1 mol/L. La Figure 9 nous donne l'évolution du diamètre DLS et du potentiel  $\zeta$  en fonction du pH pour la suspension d'argile correspondant à la fraction T500.

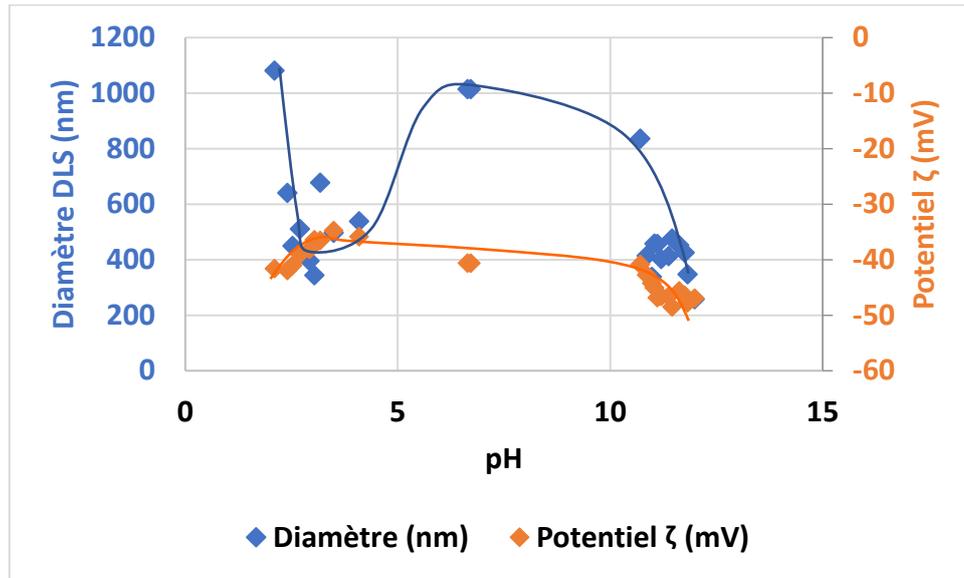


Figure 9 : Evolution du diamètre et du potentiel  $\zeta$  de la Beidellite (fraction T500) en fonction du pH

Les plaquettes de Beidellite possèdent des charges négatives à leur surface et ce, sur toute la gamme de pH comme le montre la mesure du potentiel  $\zeta$  qui se situe autour de -40 mV quel que soit le pH.

En ce qui concerne l'évolution de la taille des plaquettes en fonction du pH, cela est plus compliqué à expliquer. En effet les fortes variations du diamètre DLS pourraient tout simplement être expliquées par la faible précision de la méthode de mesure pour déterminer la taille de particules avec des diamètres supérieurs à 100 nm [9]. Autour de la neutralité et à pH faiblement basique, la taille DLS des particules d'argile est comprise entre 800 et 1000 nm. Cette valeur relativement élevée par rapport à la taille mesurée par MET peut s'expliquer par le manque d'adaptation des modèles mathématiques utilisés pour traiter les données de DLS (cf. chapitre II), qui sont habituellement valables pour des objets isotropes de forme plutôt sphérique. De plus nous voyons sur la figure 9 une diminution

relative de la taille des plaquettes à pH acide et à pH très basique. Dans le cas du pH basique, nous pouvons penser que cela est lié à une dissolution partielle des plaquettes. La ré-augmentation de la taille DLS des particules, à pH très acide, pourrait être expliquée quant à elle par la floculation partielle des particules liée à l'échange entre les ions  $\text{Na}^+$  et les  $\text{H}^+$  ajoutés.

En conclusion, le comportement colloïdal et l'état de surface des plaquettes de la fraction T500 est à peu près constant dans une vaste zone de pH. Elles conservent une charge de surface négative à des valeurs de pH comprises entre 2 et 12, ce qui s'explique par le fait que la charge est liée à la structure des feuillets tétraédriques de l'argile et non aux pKa de groupements de surface. La présence de cette charge de surface négative a pour conséquence une bonne stabilité colloïdale dans une large zone de pH comprise, au moins, entre 2,5 et 10,5. Cette stabilité semble toutefois perdue à pH très acide ou à pH très basique en raison de phénomènes de dissolution partielle des plaquettes et/ou de floculation.

### **III.3. Détermination des paramètres physicochimiques régissant la floculation du système beidellite T500 / NP de maghémite D10**

#### **III.3.1. Introduction**

La floculation du système argile/NP correspondant aux fractions T500/D10 a été effectuée en additionnant simplement la dispersion de NP de maghémite à la suspension d'argile, toutes deux ayant été préalablement diluées à la concentration adéquate. Le mélange est ensuite agité rapidement à l'aide d'un agitateur vortex. La forte augmentation de la turbidité le plus souvent observée après cette étape, indique la formation d'un floc qui est ensuite laissé à décanter, soit sous l'effet de la gravité seule (G), soit sous l'effet conjugué de la gravité et d'un gradient de champ magnétique (H), ce dernier étant obtenu à l'aide d'un aimant Nd-Fe-B placé en dessous de la cuve contenant le mélange argile/NP.

Pour déterminer l'efficacité des étapes de floculation et de décantation, il est ensuite nécessaire d'analyser la quantité de plaquettes et de NP persistant dans le surnageant après

décantation. Pour cela, nous avons utilisé des méthodes de spectroscopie UV-visible. La concentration en argile a été obtenue par mesure directe de l'absorbance du surnageant à  $\lambda=650$  nm, tandis que la concentration en maghémite a été obtenue par un dosage colorimétrique du fer après la dissolution des NP par ajout d'acide chlorhydrique et la formation d'un complexe avec le thiocyanate de potassium (KSCN). Ces analyses permettent finalement de calculer les pourcentages de NP (%(NP)) et d'argile (%(argile)) restant dans le surnageant après floculation et décantation.

Dans un premier temps, nous avons étudié les valeurs d'un certain nombre de paramètres physicochimiques régissant les conditions de floculation et de décantation. Il s'agit notamment du pH de la dispersion des NP, de la durée et de la vitesse d'agitation du système à l'agitateur vortex et enfin, de la durée de décantation sous le gradient de champ magnétique ou sous gravité.

Comme nous allons le voir, les valeurs de certains de ces paramètres ont été fixées dès le départ, sur la base de quelques observations simples montrant l'efficacité de la floculation dans les conditions choisies. Pour les autres paramètres, nous avons effectué une étude préalable afin d'obtenir des conditions optimales de floculation et de décantation. Parallèlement, nous avons testé la reproductibilité des méthodes spectroscopiques de dosage, utilisées pour déterminer l'efficacité de la floculation-décantation. Toutes ces études sont décrites dans la partie III.3.2 de ce chapitre.

Par ailleurs, le contrôle de la dilution des deux fractions avant floculation a permis de fixer la quantité de NP ajoutées par rapport à la quantité de plaquettes, ainsi que la concentration initiale en plaquettes d'argile. Le rapport R entre le nombre de NP ajoutées initialement sur le nombre de plaquettes présentes initialement est un paramètre fondamental régissant les conditions de floculation. Le paramètre R peut être déterminé à partir des concentrations initiales en argile et en NP selon l'Équation III.3.

$$R = \frac{\text{Nombre de nanoparticules}}{\text{Nombre de plaquettes}} = \frac{[Fe]/2}{V_{NP} \cdot d_{Fe_2O_3}} \cdot \frac{V_{\text{Plaquette}} \cdot d_{\text{argile}}}{[\text{argile}]}$$

### Équation III.3

Où  $[\text{argile}]$  est la concentration en argile dans le floc et vaut 0,75 g/L,  $d_{\text{argile}}$  et  $d_{Fe_2O_3}$  sont les densités de l'argile et de la maghémite et valent respectivement 2,15 g/cm<sup>3</sup> et 5,21 g/cm<sup>3</sup>.

Enfin [Fe] est la concentration équivalente en fer dans le floc et varie selon la dilution initiale de la dispersion de NP.

$V_{NP}$  et  $V_{\text{plaquette}}$  sont les volumes d'une NP de maghémite et d'une plaquette d'argile et se calculent comme suit :

$$V_{NP} = \frac{4}{3}\pi r^3$$
$$V_{\text{plaquette}} = \frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot r^2 \cdot e$$

#### Équation III.4

Où  $r$  est le rayon moyen d'une NP ou d'une plaquette d'argile et  $e$  est l'épaisseur de la plaquette d'argile qui dans notre cas est égale à 2 nm.

Ce coefficient  $R$  nous permet notamment de déterminer le nombre de NP nécessaires à la floculation de plaquettes d'argiles. Par exemple, si  $R = 2$ , cela signifie qu'il faut 2 NP pour faire floculer 1 plaquette d'argile. Le mode de calcul de  $R$  que nous utilisons est basé sur l'hypothèse que les NP et les plaquettes sont parfaitement monodisperses, ce qui est en réalité faux. Toutefois, nous estimons que nous commettons une faible erreur sur la vraie valeur de  $R$  en raison de la faible polydispersité des NP et des plaquettes. L'étude de l'influence du paramètre  $R$  et de la concentration en argile sur l'efficacité de la floculation-décantation qui a conduit à l'obtention d'une figure assimilable à un diagramme de phase fait l'objet de la partie III.3.3 de ce chapitre.

### III.3.2. Paramètres à fixer afin d'obtenir une floculation optimale et la reproductibilité des dosages spectroscopiques

Parmi les nombreux paramètres physico-chimiques pouvant avoir une influence sur la floculation et la décantation, nous nous sommes intéressés en particulier, au pH des dispersions de NP après dilution, à la durée et à la vitesse d'agitation du système à l'agitateur vortex, aux durées de décantation des floccs sous gravité et sous gradient de champ magnétique. Enfin, nous avons étudié la reproductibilité des méthodes d'analyse spectroscopique permettant de déterminer les quantités de NP et de plaquettes restant dans le surnageant.

## A. pH des dispersions de NP

Comme expliqué précédemment (cf. partie III.2.1), les NP ont une stabilité colloïdale soit à pH acide grâce à leur charge positive de surface, soit à pH basique grâce à leur charge négative de surface. Sachant que les plaquettes d'argile ont une charge négative de surface quel que soit le pH, il faut que les NP aient une charge positive à leur surface (opposée à celle des plaquettes) afin de garantir la floculation. Compte-tenu de cette information, il est obligatoire de travailler à pH acide. La question qui se pose à présent est de savoir à quel pH exactement.

Pour cela, nous avons choisi de préparer des solutions NP diluées à même concentration et possédant des pH de 2,1 ; 3,2 ; 3,9 et 5,0. Pour obtenir des solutions de NP à pH 2,1 ; 3,2 et 3,9, caractérisées par une bonne stabilité colloïdale, nous avons dilué la dispersion concentrée de NP à l'aide de solutions d'acide nitrique respectivement de concentrations  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  mol/L. Pour la solution de NP à pH 5,0, il a d'abord été nécessaire de neutraliser les ions  $H^+$  par ajout de NaOH ce qui a conduit à la floculation des NP, puis de laver la suspension plusieurs fois avec de l'eau distillée.

Par la suite, des floccs ont été préparés avec une solution d'argile à 1,5g/L, puis laissés à décanter. Les surnageants ont été analysés pour déterminer la quantité de NP et d'argile restant après décantation. La Figure 10 nous donne les résultats de cette étude, pour un rapport NP/argile  $R=9,77$ , à la suite d'une décantation pendant 48h sous G .

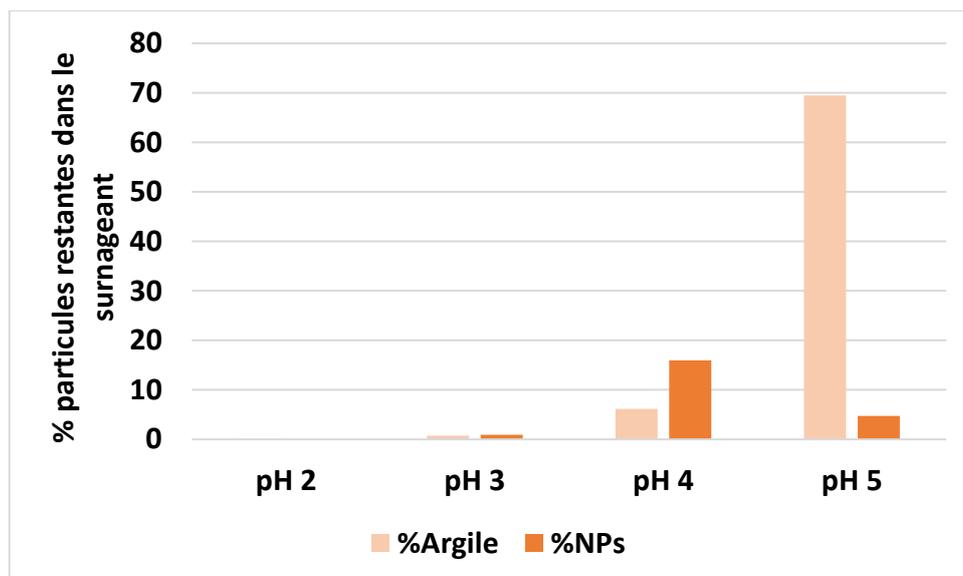


Figure 10 : Influence du pH de la dispersion de NP sur la floculation-décanteration ( $R=9,77$  après décantation 48h sous G)

Nous voyons clairement sur la Figure 10 que les quantités de NP et d'argile restant dans le surnageant augmentent avec le pH de la dispersion de NP.

A pH=2,1 et 3,2 la floculation et la décantation sont complètes, et il ne reste plus de NP et d'argile en solution. Ce bon résultat s'explique par le fait que le pH des dilutions de NP est assez bas pour entraîner une charge de surface suffisamment élevée et/ou assurer une stabilité colloïdale suffisante (cf. Figure 5) pour les NP ; ce qui permet une interaction optimale avec les plaquettes d'argiles chargées négativement.

A pH=3,9, nous sommes à la limite de la stabilité colloïdale des NP de maghémite (cf. Figure 5) ce qui explique sans doute que nous ayons de moins bons résultats qu'à pH 2,1 et 3,2, cependant la majeure partie des NP et de l'argile (respectivement 95% et 85%) a floculé et décanté.

A pH=5,0, les NP ne sont plus chargées et sont déjà agrégées entre elles. De ce fait, elles décantent seules et ne font pas floculer les plaquettes d'argile qui restent, en majorité dans le surnageant.

Cette étude préliminaire nous indique donc que le pH de la dispersion des NP doit être suffisamment acide pour assurer une floculation complète de l'argile, ce qui est probablement corrélé au fait que les NP doivent avoir une charge de surface et une stabilité colloïdale suffisantes. Notons que le résultat observé pour R=9,77 et une décantation sous 48h a été retrouvé quelle que soit la valeur de R et le mode de décantation. Les résultats les meilleurs sont trouvés pour un pH de 2,1. Toutefois, un pH trop acide entraînerait la dissolution des plaquettes et pourrait ne pas être à notre avantage en termes d'application pour le traitement de l'eau. Nous avons donc choisi pour la suite de ce travail d'utiliser un pH de 3,2 qui donne aussi d'excellents résultats.

Enfin, afin de mieux comprendre le mécanisme de la floculation nous avons également mesuré le pH de la phase aqueuse après formation des floccs. De manière intéressante et indépendamment du pH initial de la dispersion des NP, ce pH est compris entre 5,5 et 6,5 ; ce qui est proche du pH initial de la suspension d'argile (6,5) et largement au-dessus de la valeur que nous aurions en tenant compte de l'effet de dilution des NP. Nous pouvons donc penser qu'au cours de la floculation, l'argile a un effet tampon qui neutralise les ions H<sup>+</sup> apportés par la dispersion des NP.

## **B. Durée et vitesse d'agitation du système à l'agitateur vortex**

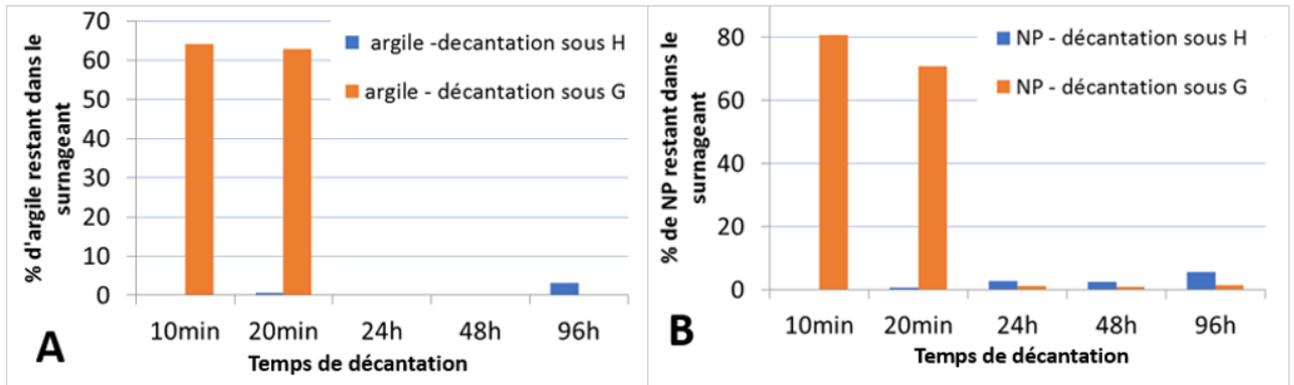
L'agitation est un élément important, dans le sens où elle permet d'augmenter les probabilités de rencontre entre les deux matériaux de départ et donc d'améliorer la floculation en général. Le temps consacré au mélange et la vitesse d'agitation doivent donc être suffisamment élevés. Toutefois, une agitation trop forte en durée ou en intensité pourrait, au contraire, conduire à une désagrégation des floccs.

A la suite de quelques essais avec des observations visuelles nous montrant qu'une durée ou une vitesse d'agitation au vortex trop faible ne permettait pas d'avoir une floculation complète, nous avons choisi de fixer une vitesse d'agitation correspondant à une fréquence de vibration de l'agitateur vortex de 10 Hz et une durée d'agitation d'une minute. Ces conditions semblent être optimales pour observer une floculation complète de l'argile et des NP dans de nombreuses situations.

## **C. Temps de décantation des floccs**

Nous avons cherché à optimiser les temps de décantation des floccs sous G et H afin d'obtenir un minimum de particules restant dans le surnageant. L'objectif de ce travail préliminaire n'est pas de comparer les vitesses de décantation sous G et H (une étude plus complète sur ce point a été effectuée par la suite et est présentée dans la partie III.4). Il s'agit plutôt de fixer les temps de décantation à des valeurs suffisamment élevées pour qu'un maximum de floccs aient décanté, la détermination des quantités de particules restant dans le surnageant permettant alors une quantification assez précise de la quantité de floccs capables de décanter. Le temps de décantation fixé ne doit pas être non plus trop long, à la fois pour des raisons pratiques et également pour éviter que les mesures ne soient parasitées par les phénomènes très lents de décantation des particules non flocculées (en particulier des argiles).

Nous avons donc comparé les quantités d'argile et de NP restant en solution pour des temps de décantation sous G et H de 10 min, 20 min, 24h, 48h et 96 h après floculation. La Figure 11 nous présente les résultats de cette étude pour une valeur  $R = 9,77$  et un pH initial pour les NP de 3,2.



**Figure 11 : Influence du temps de décantation (sous H ou G) sur le pourcentage de particules restant dans le surnageant**

$R=9,77 - pH \text{ des NP } =3,19 - A : \% (\text{argile}) ; B : \% (\text{NP})$

Qu'il s'agisse des pourcentages d'argile (Figure 11.A) ou de NP (Figure 11.B), les figures montrent clairement que les vitesses de décantation sous G et H sont très différentes. Sous H, la vitesse de décantation est rapide puisque pour la valeur de R étudiée, nous n'observons quasiment plus de particules en solution après seulement 10 min de décantation. La quantité de NP et de plaquettes dans le surnageant reste ensuite très basse quel que soit le temps de décantation. Sous G, la vitesse de décantation des floccs est bien plus lente : les quantités de particules restant en solution après 10 min ou 20 min de décantation sont très élevées indiquant que la majorité des floccs n'a pas décanté. Pour la valeur de R étudiée, l'optimum semble atteint seulement après 24h de décantation. D'autres part, nous pouvons noter une faible remontée de la quantité de particules restant dans le surnageant aux temps de décantation très élevés (96h), particulièrement sous H. Ce résultat est toutefois à considérer avec prudence car les variations observées sont peu significatives, compte-tenu des mesures de reproductibilité.

Nous avons effectué d'autres mesures de l'effet du temps de décantation pour d'autres valeurs de R et d'autres pH. Pour des valeurs de R inférieures à 20 nous avons observé que l'optimum n'était atteint qu'après 24h de décantation sous H et 48h sous G. Nous avons donc finalement choisi de fixer les temps de décantation à 24 h sous H et 48 h sous G.

## D. Reproductibilité des mesures

Les expériences de dosage spectroscopique des quantités de NP et de plaquettes restant en solution après décantation des floccs ont été reproduites, afin de déterminer approximativement le niveau d'erreur de ces mesures.

Nous avons choisi de travailler à deux concentrations en NP différentes correspondant à des valeurs de R= 2 et 390. Les pH des dispersions de NP était respectivement de 2,93 et 2,87. Les expériences ont été répétées 4 fois. Les échantillons ont été préparés le même jour, et les deux modes de décantation (H 24h et G 48h) ont été testés. Le Tableau 1 nous donne les résultats de ces expériences.

**Tableau 1 : Reproductibilité des mesures de quantité de particules restant dans le surnageant et estimation des erreurs absolues sur les % de NP et d'argile.**

	Expérience n°					Ecart maximum	Erreur absolue retenue
		1	2	3	4		
%NP	R=390	0,14	0,08	0,02	0,18	0,16	± 0,5
	R=2	26,6	20,5	21,5	10,1	16,5	± 8
%Argile	R=390	4,6	4,5	0,9	8,55	7,65	± 4
	R=2	74,1	78,4	73,6	55	23,4	± 12

Les résultats obtenus montrent que les expériences sont globalement reproductibles. Nous remarquons que les variations sont plus importantes sur les % d'argile que sur les % de NP ce qui s'explique par la moindre sensibilité et la moindre spécificité de la mesure directe d'absorbance du surnageant à  $\lambda=650$  nm, utilisée pour doser l'argile, par rapport à la méthode colorimétrique, basée sur l'absorbance des complexe fer-thiocyanate à  $\lambda=480$  nm, utilisée pour doser le fer. Nous remarquons également que l'erreur est plus importante pour les floccs qui ont été préparés avec peu de NP (R=2). Ce niveau d'erreur plus élevé pourrait s'expliquer par le fait que les résultats obtenus sont liés à la concentration initiale en NP. Si la concentration initiale en NP est faible, les pourcentages d'erreur sur cette concentration peuvent être élevés en raison d'erreurs plus importantes lors des dilutions effectuées pour obtenir les dispersions de NP. Ce pourcentage d'erreur plus fort entraîne un pourcentage d'erreur plus élevé sur l'ensemble des mesures. Nous pouvons également supposer que le

fait que la floculation et/ou la décantation semblent être moins efficaces pour les basses valeurs de R (il reste beaucoup plus de particules dans le surnageant) conduit à une variabilité plus importante des expériences ou à des mesures spectroscopiques moins précises.

Nous avons fait le choix d'estimer les erreurs sur les pourcentages de particules en les assimilant aux écarts maximum observés lors des tests de reproductibilité. Après calcul des différences entre les valeurs maximales et minimales obtenues, les erreurs absolues pour les pourcentages de NP et d'argile sont donc respectivement de  $\pm 0,5\%$  et  $\pm 8\%$  pour R élevé (faible dilution en NP), et respectivement de  $\pm 4\%$  et  $\pm 12\%$  pour R faible (haute dilution en NP). Ces niveaux d'erreurs seront utilisés dans la suite de ce travail pour présenter tous les résultats de la quantification des particules dans le surnageant par spectroscopie UV-visible.

### **III.3.3. Influence du paramètre R et de la concentration en argile sur la floculation et la décantation**

Pour étudier l'influence du paramètre R et de la concentration en argile, nous avons travaillé non seulement avec une large gamme de dilutions en NP ( $[\text{Fe}] = 1,56 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  à  $[\text{Fe}] = 7,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) mais aussi avec trois concentrations d'argile différentes (0,15g/L – 1,5g/L – 7,5g/L). L'ensemble des tests a été effectué dans les conditions fixées à la suite de l'étude préliminaire d'optimisation (cf. III. 3.2) et nous avons analysé les pourcentages de NP et de plaquettes restant dans le surnageant après décantation pendant 24h sous H ou 48h sous G. Nous avons tracé sur les Figure 12 et Figure 13 l'évolution du pourcentage d'argile et de NP restants dans le surnageant en fonction du coefficient R pour les trois concentrations en argile testées et les deux modes de décantation. Les Figure 12.B et Figure 13.B correspondent à des agrandissements des graphiques.

Ces courbes nous permettent de sonder une large gamme de valeurs de R, afin d'avoir une idée assez précise de l'évolution du système en fonction des quantités d'argile et de NP apportées mais aussi en fonction du mode de décantation utilisé.

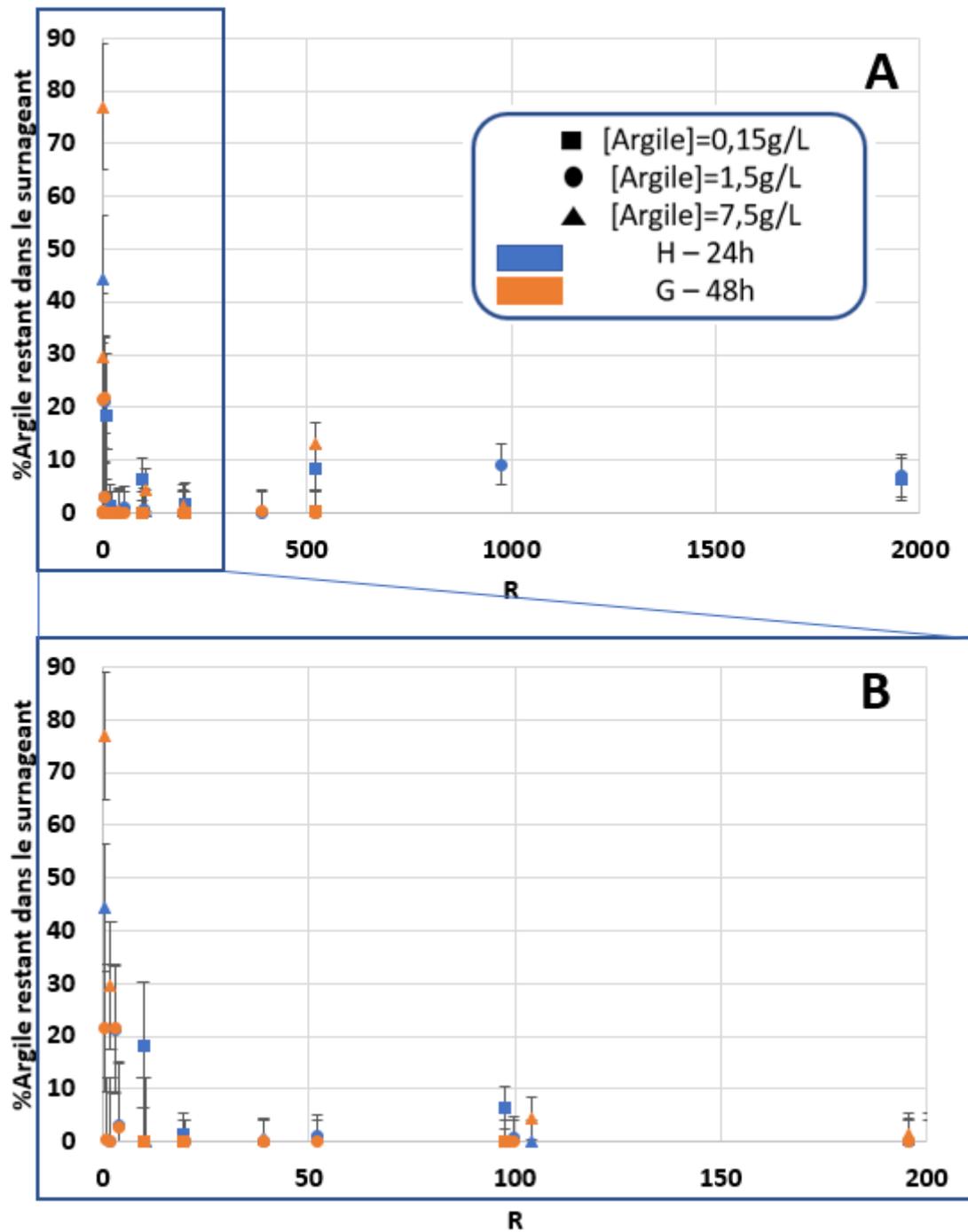


Figure 12 Evolution du %(Argile) restant dans le surnageant en fonction de R

(A) ensemble des valeurs de R ; (B) basses valeurs de R

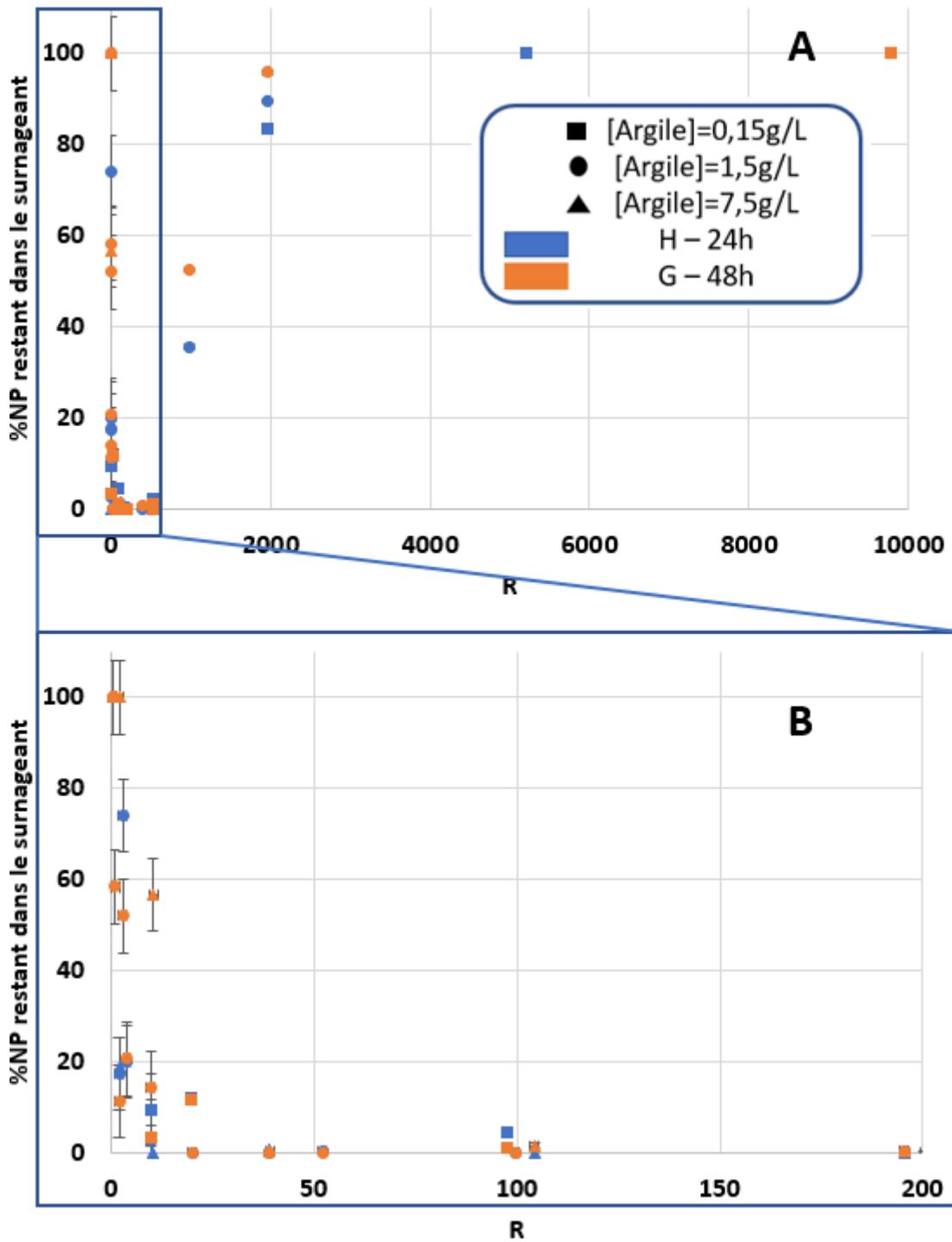


Figure 13 Evolution du %(NP) restant dans le surnageant en fonction de R

(A) ensemble des valeurs de R ; (B) basses valeurs de R

Nous remarquons dans un premier temps que le mode de décantation a peu d'effet sur les pourcentages d'argile et de NP restant en solution. Les points correspondant aux décantations sous G et H sont quasiment superposés, quelles que soient les valeurs de R. Ce résultat était attendu car des temps de décantation très élevés ont été fixés de manière à ce qu'un maximum de floccs puissent avoir décanté, indépendamment de la présence ou non d'un champ magnétique (cf. III.3.2). Une observation fine indique toutefois qu'en moyenne, le % de particules restant dans le surnageant après décantation sous gravité est un peu plus faible, ce qui pourrait indiquer l'existence d'une petite minorité de floccs ne pouvant décanter sous champ, ou des phénomènes de floculation tardive induits par la présence du champ.

D'autre part, il semble que les courbes observées dépendent peu de la concentration initiale en argile : les résultats obtenus pour certaines valeurs de R sont substantiellement identiques quelle que soit la concentration en argile (par exemple à  $R \approx 10$  ou à  $R \approx 100$ , pour lesquelles les trois concentrations en argile ont été testées).

A l'inverse, le paramètre R semble avoir une influence prépondérante sur les quantités de NP restant en solution. Si nous nous intéressons de plus près à la forme des courbes en fonction de R, nous observons trois zones (Figure 12 et Figure 13). A très faibles valeurs de R ( $R < 20$ ), nous avons des quantités assez importantes de NP et d'argiles qui sont restées dans le surnageant. Puis plus R augmente, plus ces quantités diminuent, nous nous retrouvons alors dans une zone de floculation optimale où il ne reste quasiment plus de particules en solution. Pour des valeurs de R comprises entre 20 et 521, les quantités d'argiles et de NP présentes dans le surnageant, après décantation, sont faibles ( $< 12\%$ ). Elles atteignent même des valeurs quasi nulles ( $< 5\%$ ) entre  $R = 39$  et  $390$ .

Enfin, aux valeurs de R très importantes ( $R > 521$ ), nous remarquons qu'il reste beaucoup de NP dans le surnageant après décantation. Les % de (NP) semblent augmenter avec R jusqu'à atteindre 100%. La quantité d'argile restant dans le surnageant après décantation semble faible pour les points où la détermination de la concentration en argile reste possible. En effet, pour les échantillons qui ont été préparés avec de fortes quantités de NP, les NP restantes gênent la détermination de la concentration en argile à  $\lambda = 650 \text{ nm}$ , en raison de la forte coloration du surnageant qui augmente fortement l'absorbance à cette longueur

d'onde. Nous pouvons toutefois noter que la turbidité observable à l'œil nu pour l'ensemble des échantillons est principalement due à la présence d'argile. Or, dans le cas des échantillons à fort excès de NP, les surnageants sont limpides, tandis qu'un floc est effectivement observé au fond des flacons : ceci pourrait être une preuve de l'absence d'argile dans le surnageant.

Plusieurs explications permettent de comprendre ces résultats. A très faibles valeurs de R, nous avons très peu de NP dans le système. Nous savons que la force électrostatique entre les deux types de particules est très importante, donc la floculation des plaquettes d'argile a bien lieu mais elle est partielle du fait du manque de NP dans l'échantillon.

Nous pouvons également penser que la décantation de ces floccs est très lente car les floccs obtenus sont peu denses et peu magnétiques. Il est très difficile de choisir entre ces deux interprétations. L'utilisation de temps de décantation beaucoup plus long ne serait pas utile car elle conduirait à observer également la décantation des plaquettes d'argile non flocculées. Nous pouvons penser que les deux phénomènes coexistent (floculation partielle et/ou décantation très lente d'une partie des floccs). Les échantillons à  $R < 20$ , correspondent donc à une zone de floculation/décantation partielle.

Pour  $20 < R < 521$ , les quantités de NP sont suffisantes pour faire flocculer l'ensemble des plaquettes d'argile qui décantent ensuite à des vitesses suffisamment élevées, avec ou sans champ magnétique, pour qu'il ne reste pratiquement plus de particules en solution.

Mais pour  $R > 521$  (c'est-à-dire pour plus de 521 NP par plaquette), nous commençons à observer qu'il reste des NP dans le surnageant après décantation. Nous pouvons alors penser qu'un maximum de NP est adsorbé à la surface des plaquettes d'argile. Ces NP adsorbées ont donc flocculé et décanté avec l'argile, tandis que l'excès de NP est resté dans le surnageant. Plus la concentration initiale en NP est élevée plus la proportion de NP en excès restant dans le surnageant augmente. Pour les très fortes concentrations initiales en NP la proportion de NP flocculées devient négligeable et nous tendons vers une valeur de 100% de NP restant en solution

Afin d'aller plus loin, nous avons voulu déterminer la valeur de R limite pour laquelle une monocouche compacte de NP considérées comme parfaitement sphériques et

monodisperses sont adsorbées à la surface de plaquettes d'argile parfaitement hexagonales et monodisperses. La valeur de R limite est obtenue par l'Équation III.5 :

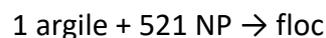
$$R_l = \frac{0,91 \cdot 3\sqrt{3} \cdot (T/2)^2}{\pi(D/2)^2}$$

**Équation III.5**

Où 0,91 correspondant au facteur de compacité maximale bidimensionnel d'une monocouche de sphères monodisperses, D est le diamètre des NP (D=10 nm) et T est égale à la plus grande longueur du diamètre des plaquettes hexagonales (qui correspond à leur diamètre de Féret de 484 nm).

Pour des NP de 10 nm et des particules hexagonales de 500 nm, nous trouvons une valeur de R=3548. Ainsi il semble que la surface des plaquettes d'argile soit saturée avec un nombre bien moindre de NP (R=521), ce qui pourrait indiquer que la couche de NP formée à la surface est très loin d'être compacte.

Par ailleurs, nous avons essayé de modéliser la partie de la courbe donnant le %(NP) en fonction de R et correspondant à R>521 (excès de NP), pour une concentration initiale en argile constante, [argile]<sub>0</sub>. Nous avons considéré un modèle simple dans lequel la floculation résulte de l'adsorption irréversible des NP sur chaque plaquette d'argile (ce qui équivaudrait à une constante d'équilibre d'adsorption très élevée). D'autre part, la valeur limite R=521 correspond à la saturation de la surface des plaquettes par les NP. Ainsi la réaction d'adsorption à l'origine de la floculation pourrait s'écrire :



Quand R≥521, il y n'y a plus d'argile en solution nous pouvons donc écrire que [NP], la concentration en NP dans le surnageant, vaut :

$$[NP] = [NP]_0 - 521[\text{argile}]_0$$

où [NP]<sub>0</sub> est la concentration initiale en NP.

Le pourcentage de NP restant dans le surnageant, %(NP), s'exprime alors par :

$$\%(NP) = \frac{[NP]}{[NP]_0} \times 100 = \frac{[NP]_0 - 521[\text{argile}]_0}{[NP]_0} \times 100$$

Comme  $R = \frac{[NP]_0}{[argile]_0}$ , nous avons alors :

$$\%(NP) = \left(1 - \frac{521}{R}\right) \times 100$$

Équation III.6

En introduisant la courbe correspondant à cette équation sur le graphe donnant %(NP) en fonction de R nous obtenons la figure suivante :

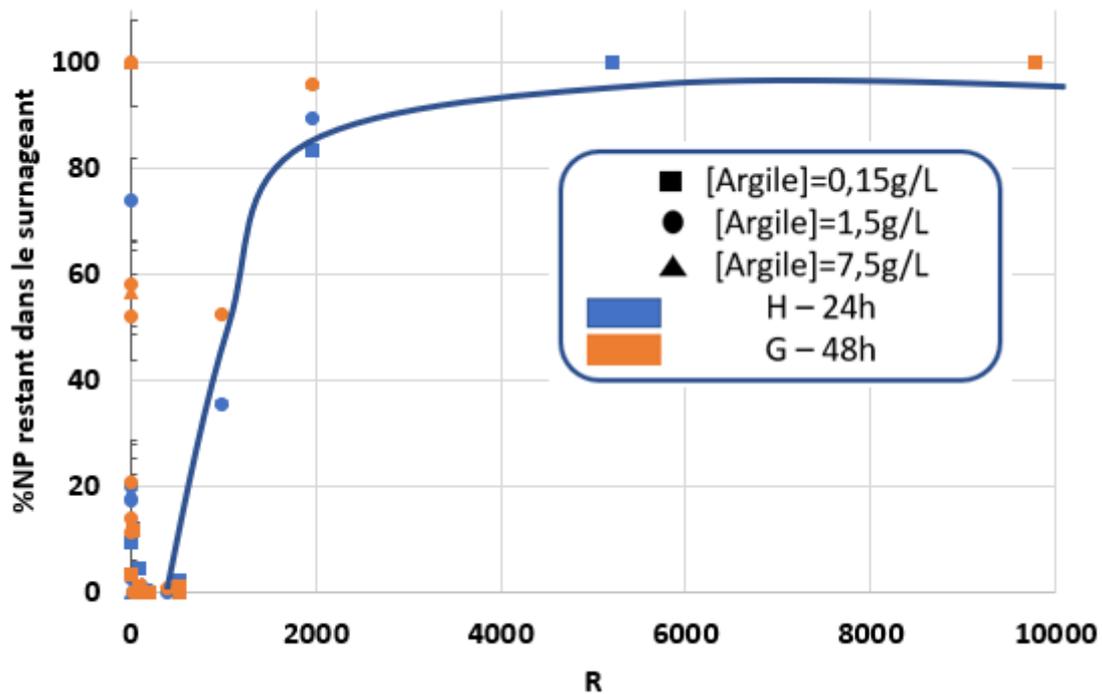


Figure 14 : Superposition des points expérimentaux donnant le %(NP) en fonction de R et de la courbe théorique (en trait continu bleu) résultant d'un modèle simple d'adsorption irréversible des NP sur les argiles

La Figure 14 nous montre une bonne concordance entre le profil de la courbe théorique et celui de la courbe obtenue en reliant les point expérimentaux pour  $R > 521$ . L'absence de coïncidence parfaite entre les deux types de courbe pourrait s'expliquer par une erreur dans la détermination de la valeur limite R correspondant à une saturation de la surface des plaquettes par les NP. D'autre part nous avons considéré que l'équilibre d'adsorption des NP était totalement déplacé vers les hautes valeurs de R, ce qui est sans doute un peu simpliste. Finalement, l'analyse des courbes expérimentales des Figure 12 et Figure 13 nous a permis de tracer une figure assimilable au diagramme de phase de notre système.

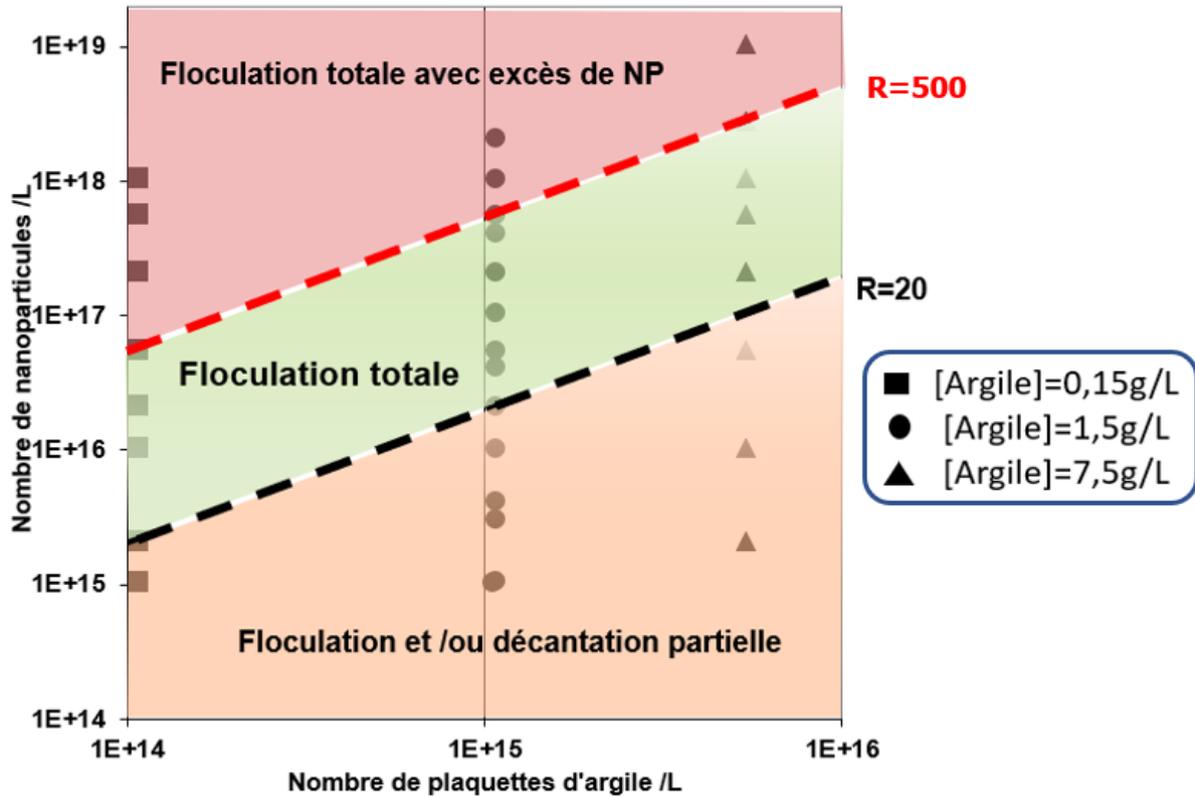


Figure 15 : Diagramme d'équilibre métastable du système argile T500/ maghémite D10

Il est important de noter qu'un diagramme de phase est censé représenter un système à l'équilibre thermodynamique. Dans notre cas, nous avons noté que les floccs décantent toujours très lentement après plusieurs mois. Toutefois, l'évolution du système après 24h de décantation sous H ou 48 h sous G semble très lente et nous pouvons considérer que nous avons atteint un équilibre métastable. La Figure 15 peut donc être nommée « diagramme d'équilibre métastable ».

En conclusion, ce diagramme nous permet d'observer 3 zones importantes :

- La zone rouge qui représente les échantillons totalement flocculés mais avec un excès de NP dans le surnageant après décantation. Cela concerne principalement les échantillons avec un R supérieur à 521.
- La zone verte qui correspond à la floculation totale des particules et qui est comprise entre R inférieur à 521 et R supérieur à 20.
- La zone orange, qui représente les échantillons avec un excès de NP et d'argile dans le surnageant, ayant flocculés et/ou décantés partiellement, un phénomène observé pour des R inférieurs à 20.

L'intérêt de ce diagramme est qu'il permet de prévoir en fonction des quantités de NP et d'argile ajoutées quels résultats nous obtiendrons en terme d'efficacité de la floculation et de la décantation, pour une taille donnée de NP et de plaquettes d'argile.

D'autre part la connaissance des différentes régions va nous permettre une meilleure compréhension des résultats obtenus lors de l'étude des vitesses de décantation et de la caractérisation des floccs après décantation sous G ou H. Pour ces caractérisations, le fait que l'échantillon soit dans l'une ou l'autre des trois zones aura peut-être une influence sur le résultat obtenu. C'est ce que nous nous efforcerons de présenter et d'analyser dans les parties suivantes, à commencer par la détermination des vitesses de décantation.

## **III.4. Vitesses de décantation des floccs**

### **III.4.1 Introduction**

Cette partie est consacrée à décrire plus spécifiquement les résultats que nous avons obtenu concernant la décantation sous G et H des floccs correspondant aux fractions D10 en NP et T500 en argile. Il s'agit, d'une part, d'avoir une idée du mode de décantation de ces agrégats et d'autre part de déterminer leur vitesse de décantation, en fonction de la présence ou non d'un gradient de champ magnétique et du paramètre R. Nous voulons montrer en particulier dans quelle mesure la présence de l'aimant permet d'accélérer les vitesses de décantation des floccs en fonction de la quantité de NP ajoutées. Cette partie du travail sur le système modèle a une importance particulière en vue d'une application dans le traitement de l'eau ; l'objectif de l'ajout de NP magnétique comme agent flocculant est avant tout d'obtenir des vitesses de décantation des floccs bien plus élevées grâce à l'utilisation d'un aimant. Plus le niveau d'augmentation de la vitesse sera élevé, plus la technique testée aura des chances d'être appliquée.

Dans cette partie, nous allons tout d'abord présenter les principaux modèles de décantation existant pour des particules isolées, puis pour des particules en interaction. Ensuite, nous décrirons nos observations sur la décantation des floccs argile T500/NP D10 et nous montrerons comment à partir de ces observations nous avons pu déterminer les vitesses initiales de décantation. Enfin, nous montrerons comment les vitesses initiales de décantations sont affectées par la présence du champ magnétique et par le facteur R. Ces

résultats seront interprétés à la lumière d'une étude théorique sur les valeurs de la force de gravité et de la force magnétique qui peuvent s'exercer sur les floccs lors de leur décantation.

### III.4.2 Différents modèles de décantation

De manière générale, une particule ou un agrégat avec une taille correspondant au domaine colloïdal ( $D < 1 \mu\text{m}$ ) ou sub-colloïdal ( $D > 1 \mu\text{m}$ ) aura tendance à décanter si son énergie potentielle de gravité est très supérieure à l'énergie d'agitation thermique responsable de son mouvement brownien. Pour une particule sphérique, nous devons avoir la relation suivante :

$$\left(\frac{4}{3}\right)\pi R^3(\rho_p - \rho_l)gH \gg k_b T$$

Équation III.7

Où H est la hauteur du liquide, R le rayon de la particule,  $\rho_p$  la masse volumique de la particule,  $\rho_l$  la masse volumique du liquide contenant la particule,  $k_b$  la constante de Boltzmann, g l'accélération de la pesanteur et T la température.

Il existe différents modèles de décantation qui permettent de prévoir les vitesses de décantation, selon qu'on considère une particule isolée ou en suspension et selon qu'elle soit soumise à la simple gravité ou à une force magnétique résultant de la présence d'un gradient de champ magnétique (dans le cas d'une particule avec une forte susceptibilité magnétique). Nous allons décrire quelques-uns de ces modèles.

#### A. Décantation d'une particule isolée : loi de Stokes

- Cas d'une particule sphérique isolée en régime laminaire

La nature de l'écoulement d'un fluide est liée à sa viscosité ; afin de le déterminer, nous nous référons au nombre de Reynold que nous définissons comme suit :

$$Re = \frac{\rho_l v r}{\eta}$$

Équation III.8

Où  $Re$  est le nombre de Reynold et est adimensionnel,  $\rho_l$  est la masse volumique du fluide en  $\text{kg/m}^3$ , v est la vitesse de décantation de la particule en m/s, r est le rayon de la particule en m et  $\eta$  est la viscosité dynamique du fluide en Pa.s.

Si ce nombre de Reynolds est inférieur à 1, cela signifie que les forces de viscosité sont bien plus importantes que les forces d'inertie, il s'agit d'un écoulement laminaire.

Lorsque le nombre de Reynolds augmente, les forces de viscosités diminuent, nous entrons dans une zone de transition où des instabilités apparaissent.

Pour des valeurs de nombre de Reynolds très importantes, typiquement  $Re > 2000$ , les instabilités augmentent jusqu'à faire apparaître un phénomène chaotique dans lequel il n'y a aucune organisation. Il s'agit du régime turbulent.

Il existe une formule générale qui permet de décrire le mouvement d'un fluide, il s'agit de l'équation de Navier-Stokes. Dans un fluide, nous considérons deux types de forces : la force de pression et la force visqueuse comme suit :

$$\rho \left( \frac{\partial v}{\partial t} + v \cdot \nabla v \right) = -\nabla p + \eta \nabla^2 v$$

**Équation III.9**

Avec  $\rho$  la masse volumique,  $v$  le champ de vitesse et  $p$  la pression.  $-\nabla p$  est la force de pression et  $\eta \nabla^2 v$  est la force visqueuse.

Dans le cas d'une particule sphérique isolée dans un fluide en régime laminaire, la relation de Navier-Stokes se simplifie et devient :

$$F = 6\pi\eta r v$$

**Équation III.10**

Il s'agit de la loi de Stokes qui n'est valable que pour un nombre de Reynolds inférieur à 1, et où  $\eta$  est la viscosité du fluide en Pa.s,  $r$  est le rayon de la particule en m et  $v$  la vitesse de décantation de la particule dans le fluide en m/s.

A partir de cette formule, nous pouvons retrouver la vitesse de décantation d'une particule sphérique isolée en régime laminaire. L'Équation III.11 nous donne cette formule :

$$v_0 = \frac{2}{9} g \frac{\Delta\rho r^2}{\eta}$$

**Équation III.11**

Où  $\Delta\rho$  est la différence entre la masse volumique de la particule et celle du fluide et  $g$  l'accélération de la pesanteur.

Mais il s'agit ici d'une des situations les plus simples [10] . Comme expliqué précédemment, l'augmentation du nombre de Reynolds correspond à une diminution de la viscosité du fluide. Nous entrons alors dans une zone de transition où la loi de Stokes ne s'applique plus.

○ **Autre cas**

Il existe dans ce cas précis d'autres formules qui permettent de décrire ces nouveaux systèmes.

Pour un régime transitoire, la loi d'Allen s'applique et la vitesse initiale de décantation se calcule comme suit :

$$v_0^{1,4} = \frac{g}{13,875 \cdot \eta^{0,6}} \frac{\Delta\rho}{\rho_l} d^{1,6}$$

**Équation III.12**

Lorsque le nombre de Reynolds dépasse la valeur de 2000, nous ne sommes plus dans un écoulement transitoire mais turbulent.

Nous introduisons ici la loi de Newton [11], [12] comme suit :

$$\tau = \eta \frac{du}{dy}$$

**Équation III.13**

Où  $\tau$  est la contrainte de cisaillement en Pa,  $\eta$  la viscosité en Pa.s et  $du/dy$  est le gradient de vitesse en  $s^{-1}$ .

Dans le cas d'un écoulement turbulent, nous introduisons dans la loi de Newton la viscosité de turbulence. L'expression devient alors :

$$\tau = (\eta + \eta_t) \frac{du}{dy}$$

**Équation III.14**

Où  $\eta_t$  est la viscosité de turbulence en Pa.s

A partir de cette expression, nous retrouvons celle qui correspond à la vitesse initiale de décantation d'une particule sphérique :

$$v_0 = 2 \sqrt{\frac{gd}{3C_f} \left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)}$$

**Équation III.15**

Avec  $d$  le diamètre de la particule en m et  $C_f$  le coefficient de trainée adimensionnel qui permet de quantifier la trainée ou résistance d'un objet dans un fluide.

Pour finir, nous décrivons un dernier cas, celui qui concerne la décantation de particules non sphériques en régime laminaire. Dans ce cas précis, nous introduisons un nouveau terme qui est le facteur de sphéricité :

$$\psi = \frac{\text{Volume de la sphère}}{\text{Volume du grain}}$$

**Équation III.16**

En ce qui concerne le calcul de la vitesse initiale de décantation en régime laminaire, la loi de Stokes s'applique et devient :

$$v_0 = \frac{2}{9} g \frac{\Delta\rho r^2}{\eta \psi}$$

**Équation III.17**

Nous pouvons à présent passer à l'étude des modèles permettant de décrire la décantation d'un ensemble de particules et non pas d'une particule isolée.

## **B. Décantation d'un ensemble de particules**

Les floes ne peuvent être considérés comme des particules isolées, en raison de la grande concentration en particules dans le milieu, qui sont, de plus, en forte interaction entre elles. Or il existe dans la littérature, différents types de décantation [10] pour des particules en interaction.

○ **Décantation de suspensions semi-diluées**

Il s'agit du cas de suspensions non floculées avec une fraction volumique  $\varphi < 0,01$  : nous pouvons montrer que la vitesse de décantation  $V$  est alors inférieure à la vitesse de décantation  $V_{Stokes}$  de particules parfaitement isolées (obtenue par l'équation de Stokes). Différents modèles ont été proposés. En particulier Maude et Whitmore en 1958 [13] ont proposé pour des dispersions désordonnées de particules une équation assez simple :

$$V = V_{Stokes}(1 - \varphi)^\alpha$$

**Équation III.18**

Avec  $\alpha$  un coefficient compris entre 1 et 9 selon la forme et la taille des particules.

D'autres modèles de décantation plus élaborés existent également pour ce type de suspension.

○ **Décantation de suspensions concentrées**

Dans ce cas  $\varphi > 0,01$ . Nous pouvons mentionner qu'il existe divers modèles pour la décantation des suspensions concentrées dont celui proposé par Richardson et Zaki en 1954 [14] pour des particules sphériques et monodisperses. Ils ont considéré que la vitesse de chute de la suspension par rapport à un plan horizontal fixe est égale à la vitesse de montée du liquide dans une suspension des particules immobiles à la même concentration. A partir du calcul des forces de cisaillement exercées par le fluide sur les particules, et des forces dues aux différences de pression engendrées par le déplacement du liquide, ils ont proposé l'équation suivante pour la vitesse de décantation des particules :

$$V = V_{Stokes} / \beta_t$$

**Équation III.19**

Où  $\beta_t$  représente un facteur de correction qui peut être calculé théoriquement. Une expression générale de  $\beta_t$  peut être obtenue de manière approximative par la relation :

$$\beta_t = (\epsilon)^{-4,65}$$

**Équation III.20**

Où  $\epsilon$  représente la fraction volumique en liquide ( $\epsilon = 1 - \varphi$ )

○ **Décantation « en piston »**

Dans ce modèle de décantation étudié par Kinch en 1952 [10], [14], nous considérons que la suspension de particules est un milieu continu qui tend à diminuer en hauteur. Nous regardons donc globalement la diminution de la hauteur de la suspension solide/liquide, sans s'intéresser aux particules individuellement. Comme nous allons le voir, c'est un modèle de décantation qui va correspondre à la majeure partie de nos échantillons. Ce type de décantation suit le schéma suivant :

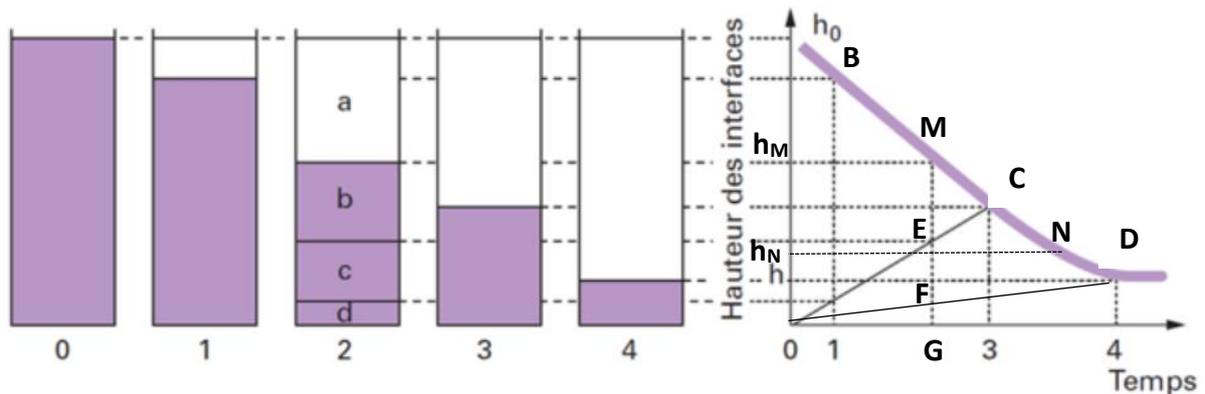


Figure 16 : Décantation en piston [10]

La courbe obtenue, appelée courbe de Kynch, émet l'hypothèse que la vitesse de chute d'une particule ne dépend que de la concentration locale en particules et que plus cette concentration est élevée, plus la vitesse diminue. En outre, nous considérons que la concentration locale est constante à une hauteur donnée.

Il peut parfois exister une première partie de la courbe de Kynch (non montrée sur l'exemple de la figure) appelée la phase de coalescence : la surface de séparation est plus ou moins nette, la hauteur de la suspension durant cette étape varie peu avec le temps, qui correspond donc à une sorte de temps d'induction. Cette phase n'est pas visible pour les floccs qui décantent rapidement.

On a par la suite une vitesse de décantation constante qui correspond ici à la pente de la droite (zone BC sur le schéma), ce qui s'explique par le fait que la concentration sur le haut de la suspension reste identique à la concentration initiale. Par ailleurs, nous pouvons montrer que la vitesse constante, diminue quand la concentration initiale en particules dans la suspension augmente.

Et enfin, nous observons (zone CD sur l'exemple de la figure) un ralentissement progressif de la vitesse en raison de l'augmentation de la concentration de la suspension jusqu'à atteindre un plateau (après le point D). Ce plateau est la preuve du quasi-arrêt de la décantation des particules. Le milieu est alors trop concentré: les particules sont trop proches les unes des autres pour qu'elles puissent encore se mouvoir. D'autre part, nous pouvons montrer qu'entre C et D chaque segment partant de la courbe et relié à l'origine des axes correspond à une concentration constante (courbes E et F).

De plus, pour un point M sur le segment BC, correspondant à une hauteur de la suspension  $h_M$  et à un temps  $t_M$ , nous avons trois zones dans la suspension :

- Une zone supérieure correspondant au segment ME où la concentration en particules et la vitesse de décantation sont constantes et égales à la concentration et à la vitesse initiales ;
- Une zone centrale correspondant au segment EF où la concentration en particules augmente progressivement et la vitesse de décantation diminue ;
- Une zone inférieure correspondant au segment FG où la concentration est constante et maximale tandis que la vitesse de décantation est quasi-nulle.

Enfin, pour un point N sur le segment CD correspondant à une hauteur de la suspension  $h_N$  et à un temps  $t_N$ , nous avons la relation :

$$C_N = C_0 \frac{h_0}{h_N}$$

**Équation III.21**

où  $C_0$  est la concentration initiale,  $h_0$  la hauteur de suspension initiale et  $C_N$  la concentration moyenne de la suspension au point N.

○ **Etude plus spécifique sur la décantation des floccs sous gravité**

On se focalisera ici sur une étude menée par Michaels et Bolger en 1962 [14] concernant la décantation de particules de kaolin flocculées dans une solution aqueuse de NaCl. Les auteurs ont étudié la vitesse de décantation des floccs en mesurant la hauteur de l'interface entre la suspension des floccs et le surnageant en fonction du temps. Ils ont obtenu trois types de

courbes en fonction des conditions expérimentales. Ces courbes sont reproduites sur la Figure 17.

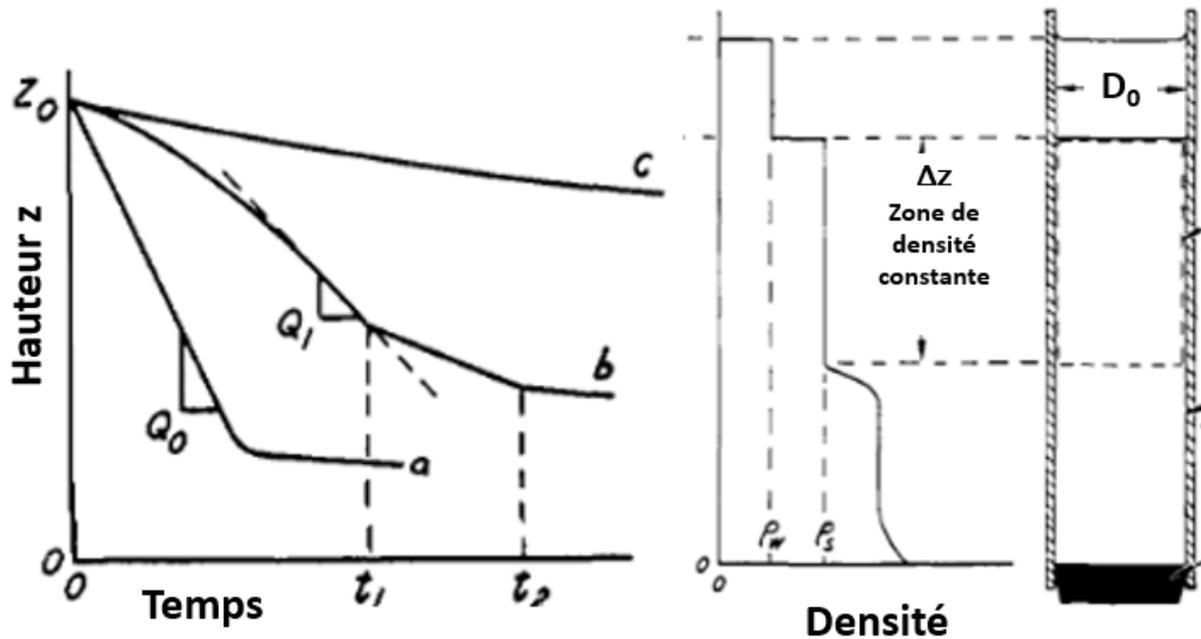


Figure 17 : Modèles de décantation des floccs sous gravité [14]

Les courbes de type (a) correspondent aux fractions volumiques en kaolin  $\varphi_k$  les plus faibles ( $\varphi_k < 0,007$ ). Les vitesses de décantation sont rapides et constantes pendant un certain temps avant de diminuer très rapidement jusqu'à atteindre une valeur quasi nulle. Les vitesses de décantation peuvent être modélisées à l'aide de l'Équation III.19 proposée par Richardson et Zaki.

A plus forte concentration en floccs nous obtenons des courbes de décantation de type (b) ou (c). L'analyse de la suspension en cours de décantation montre l'existence d'une zone supérieure de hauteur  $\Delta z$  où la concentration est constante et égale à la concentration initiale, puis une zone de concentration croissante où la vitesse de décantation diminue. La vitesse de décantation commence par s'accroître au fur et à mesure de la chute du front de décantation. Elle finit par atteindre un maximum à  $t_1$  puis rediminue fortement.

En considérant que la décantation résulte du poids exercé par la suspension sur elle-même conduisant à l'écoulement du liquide vers le haut à travers les pores formés par les agrégats de floccs, Michaels et Bolger ont montré que la vitesse maximale pouvait être modélisée par l'équation suivante :

$$V = V^\infty \left(1 - \frac{R_y}{R_0} - \frac{Z_y}{Z_0}\right)$$

**Équation III.22**

$$\text{Avec : } V^\infty = \frac{g (\rho_k - \rho_w) \varphi_k \epsilon^3}{k_0 \eta_w L_p^2 S^2} \quad R_y = \frac{2 \tau_y}{g (\rho_k - \rho_w) \varphi_k} \quad \text{et } Z_y = \frac{\sigma_y}{g (\rho_k - \rho_w) \varphi_k} \frac{Z_0}{\Delta Z}$$

Où  $V^\infty$  est la vitesse de sédimentation dans un flacon de largeur infinie,  $R_0$  le rayon du flacon contenant le floc,  $Z_0$  la hauteur initiale du floc,  $g$  l'accélération de la pesanteur,  $\rho_k$  et  $\rho_w$  sont la densité du kaolin et de l'eau,  $\varphi_k$  la fraction volumique en kaolin,  $\epsilon$  la fraction volumique en liquide,  $k_0$  le facteur de forme des pores ( $k_0 = 2$ ),  $\eta_w$  la viscosité de l'eau,  $L_p$  la longueur relative du trajet effectif du fluide à travers les pores de la suspension lors de la décantation (la tortuosité de son chemin) ( $L_p = 1$  pour des flacons cylindriques),  $S$  la surface spécifique des pores,  $\tau_y$  la contrainte limite élastique en cisaillement de la suspension,  $\sigma_y$  la contrainte limite élastique en compression de la suspension, et  $\Delta Z$  la hauteur de la zone de concentration homogène.

Cette équation montre, en particulier à travers les paramètres  $Z_0$  et  $R_0$ , l'influence des dimensions du flacon contenant les floccs sur la vitesse de décantation. Ceci est lié au fait que la suspension est considérée comme un ensemble d'agrégats de floccs formant un réseau dont les interactions avec les parois du flacon ne sont pas négligeables, particulièrement pour des faibles diamètres. En outre, la vitesse de sédimentation est aussi liée à l'intensité de la pression exercée par le haut du floc sur le bas du floc qui est corrélée à sa hauteur. Nous observerons donc habituellement des vitesses de décantation qui augmentent avec la largeur du flacon, et surtout avec la hauteur du floc.

D'autre part, l'équation montre que quand  $R_y \geq R_0$  et  $Z_y \geq Z_0$ , nous avons  $V \leq 0$ . Autrement dit, la vitesse de sédimentation devient nulle : les conditions expérimentales conduisent à une quasi-absence de décantation. Nous obtenons alors des courbes de type (c). Cette situation se produit en particulier dans le cas de diamètres de flacon très étroits (typiquement  $\approx 2$  mm).

**C. Influence d'un gradient de champ magnétique sur le mode de décantation des particules**

Quelques travaux ont été effectués sur la sédimentation de particules, de suspensions ou de floccs en présence d'un gradient de champ magnétique obtenu avec un aimant ou un électroaimant. Pour une particule sphérique isolée, de forte susceptibilité magnétique, il a été montré [15] que sa vitesse de sédimentation à l'état stationnaire venait de l'équilibre entre la force magnétique résultant de la présence du gradient de champ magnétique,  $F_m$  et la force de frottement visqueux,  $F_S$  (si nous négligeons l'effet de la gravité et de la poussée d'Archimède). Si nous considérons que les particules sédimentent selon la direction  $z$  et que le gradient de champ et le champ magnétique sont également dirigés selon  $z$ ,  $F_m$  peut être obtenue par l'équation I.2 présenté dans le chapitre I. A bas nombre de Reynolds (régime laminaire)  $F_S$  peut être obtenue par l'Équation III.10.

La vitesse de la particule s'écrit donc :

$$V = \frac{2 \mu_0 M \frac{dH}{dz} R^2}{9\eta}$$

**Équation III.23**

On obtient une équation se rapprochant de l'équation de Stokes, le facteur  $g(\rho_s - \rho_l)$  étant remplacé par les paramètres liés au champ magnétique et à l'aimantation de la particule.

Berret *et al.* [16] ont étudié la sédimentation d'une suspension de nanoparticules magnétiques de quelques nm en présence d'un gradient de champ magnétique. Ils ont considéré que la concentration en NP, en fonction de la hauteur  $z$  par rapport à l'aimant résultait de leur diffusion brownienne et de l'effet de la force magnétique. Ainsi pour des particules parfaitement monodisperses, ils ont pu montrer que la concentration à l'état stationnaire  $n_S(z)$  s'écrivait :

$$n_S(z) = h \frac{n_0}{\lambda(1 - \exp^{-h/\lambda})} \exp^{-z/\lambda}$$

**Équation III.24**

Avec  $h$  la hauteur de liquide en m,  $n_0$  la concentration de la suspension en absence de champ en mol.L<sup>-1</sup> et  $\lambda$  une grandeur caractéristique s'écrivant :

$$\lambda = \frac{6k_bT}{\mu_0\pi D^3 m_S L(\zeta(H)) \frac{dH}{dz}}$$

**Équation III.25**

Avec  $D$  le diamètre des NP en m,  $m_S$  l'aimantation à saturation pour une suspension à 100% de NP en  $A.m^{-1}$ ,  $L(\zeta(H))$  la fonction de Langevin et  $\zeta(H)$ , le paramètre de Langevin ( $\zeta(H) = \mu_0\pi D^3 m_S \frac{H}{6kT}$ ).

A l'aide d'analyses d'images permettant de corréler la concentration en NP avec la couleur de la suspension, ils ont montré que la variation de la concentration en fonction de  $Z$  mesurée expérimentalement suivait exactement la loi théorique. Nous noterons que dans cette situation, les NP ayant une grande stabilité colloïdale, il n'y a pas de front de décantation net mais plutôt une diminution progressive de la concentration du haut vers le bas.

En ce qui concerne la sédimentation des floccs magnétiques sous champ il y a relativement peu d'études expérimentales et de modèles théoriques à disposition. Citons les travaux de White et Amornraksa [17] qui ont étudié la sédimentation de floccs formés in situ par ajout d'ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ . Ils ont montré que les suspensions décantaient sous champ ou sous gravité avec une vraie séparation de phase et la formation d'un front de décantation net, malgré la présence d'instabilités. Ils ont mesuré la hauteur du front de décantation en fonction du temps et obtenu des profils cinétiques rappelant le mode de décantation en piston. Ils ont montré que l'effet du champ sur les vitesses initiales de décantation par rapport à celui de la gravité était d'autant plus fort que la proportion de matériau magnétique était importante. D'autre part, un modèle théorique a été proposé par Relle et Grant [18] afin de comprendre le mécanisme de procédés de floculation-décantation simultanés magnétiquement induits. Ces auteurs ont montré que dans ce cas l'optimum d'efficacité résulte d'un équilibre entre les vitesses de décantation et de floculation. Magnet *et al.* [19] proposent de combiner des NP de taille allant de 10 à 20 nm à des microparticules afin d'augmenter les interactions magnétiques. Les NP ayant une large surface spécifique captent les polluants. Ces NP chargées de polluants sont alors captées par des micro particules, qui sont à leur tour attirés par le filtre magnétique. Ils montrent que malgré le

mouvement Brownien, les NP sont facilement attirées par le filtre magnétique si les interactions inter particules permettent la formation d'un « nuage » de NP.

### III.4.3 Observation de la décantation des floccs et méthode de détermination des vitesses de décantation

Le calcul des vitesses de décantation a été effectué en plusieurs étapes. Les floccs ont été préparés et au fur et à mesure de la décantation sous G ou sous H, des photos ont été prises à différents instants. Les floccs préparés à partir des NP de maghémite et des plaquettes d'argile correspondant aux fractions D10 et T500 décantent habituellement sous G ou H avec une séparation de phase nette. Nous observons l'apparition d'un front de décantation entre la suspension concentrée qui semble homogène et un surnageant quasi-exempt de particules. La Figure 18 nous montre les photos des floccs en train de décanter sous G et H pour une concentration en argile 1,5 g/L et un rapport  $R=521$ .

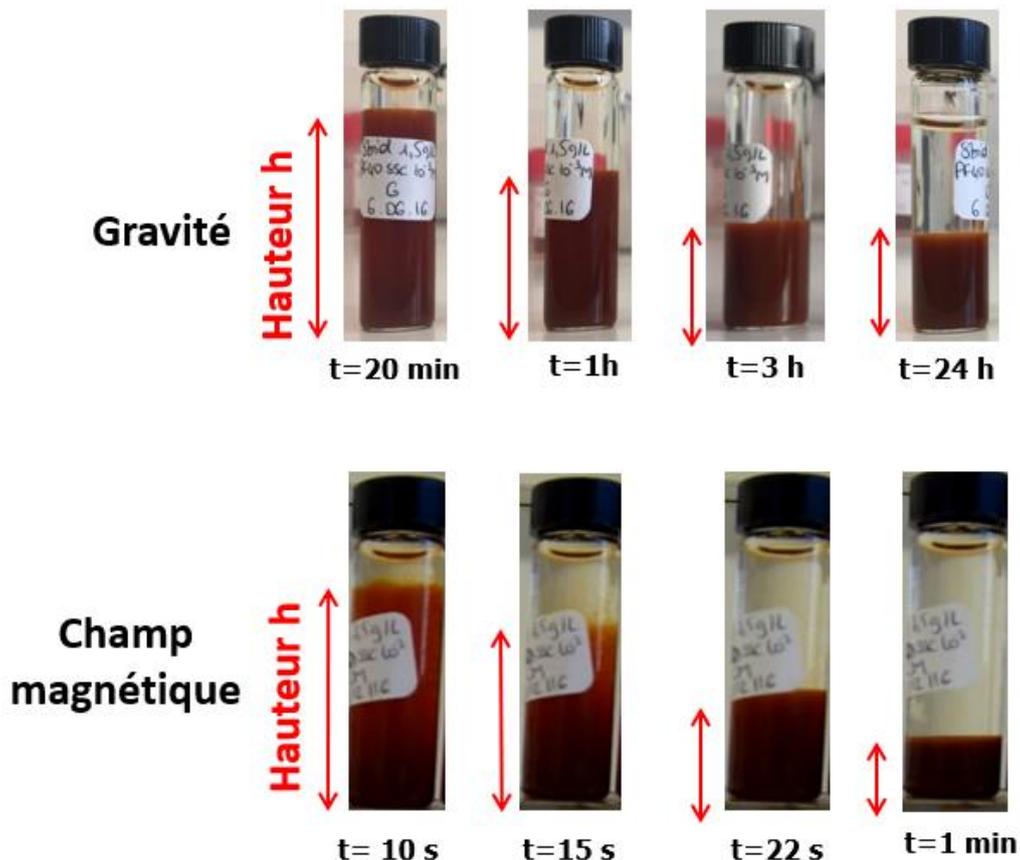


Figure 18 : Photo des floccs D10-T500 en train de décanter ( $R=521$ ,  $[Argile] = 1,5$  g/L) sous G et H à différents temps

En ce qui concerne les systèmes étudiés, nous avons décidé de mesurer la vitesse de décantation par mesure de la hauteur du front de décantation au cours du temps. Pour cela, à l'aide du logiciel ImageJ, les photos des floccs à différents instants en train de décanter ont été analysées et la hauteur du front de décantation a pu ainsi être mesurée. Pour certains échantillons, la décantation est très rapide et se fait en quelques secondes. Afin d'avoir la meilleure précision possible, ces échantillons ont été filmés, pour d'être sûr que la vitesse calculée est bien la vitesse initiale de décantation des floccs. L'analyse des images nous a donc permis de tracer l'évolution de la hauteur du front de décantation en fonction du temps comme présenté dans la Figure 19.

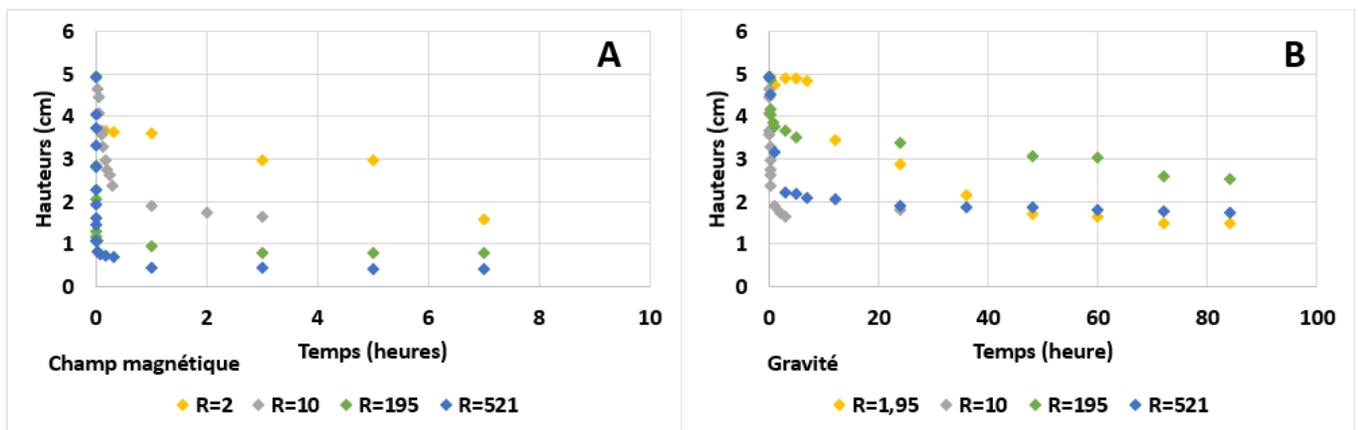


Figure 19 : Evolution de la hauteur du front de décantation pour les floccs D10-T500 correspondant à des rapports  $R=2, 10, 195$  et  $521$  [Argile] =  $1,5$  g/L

Il s'agit ici des résultats obtenus pour la concentration en argile égale à  $1,5$ g/L pour les floccs décantés sous le gradient de champ magnétique à  $R=2$  ;  $10$  ;  $195$  et  $521$ . Les résultats obtenus pour les deux autres concentrations sont disponibles en annexe. Les courbes observées (du moins pour  $R=10, 195$  et  $521$ ) semblent être modélisables par des courbes de Kynch, c'est-à-dire que la hauteur du front de décantation diminue de manière quasi linéaire avec le temps puis nous observons un ralentissement de la vitesse de décantation jusqu'à atteindre un plateau signifiant l'arrêt de décantation du flocc. Ceci semble donc indiquer qu'il existe une zone supérieure de concentration homogène correspondant à la même vitesse de décantation tandis que la concentration en particules dans le bas du flocc augmente progressivement jusqu'à un maximum qui fait diminuer la vitesse jusqu'à une valeur nulle.

Nous n'avons pas cherché à modéliser les courbes cinétiques de décantation dans leur ensemble, étant donné la complexité des paramètres et des mécanismes pouvant intervenir.

Les travaux de Michaels et Bolger ont montré en particulier l'importance de la hauteur initiale du floc et de la largeur du flacon contenant les floccs. Nous nous sommes contentés, à partir de ces courbes, d'extraire la vitesse initiale de décantation des floccs. La vitesse initiale est obtenue par l'expression suivante :

$$v_0 = \frac{\Delta d_0}{\Delta t_0}$$

**Équation III.26**

Où  $\Delta d_0$  est la variation de la hauteur du front de décantation sur les premiers instants de la décantation correspondant à intervalle de temps  $\Delta t_0$ . Il nous a donc suffi de calculer la pente initiale de chaque courbe pour avoir la vitesse initiale de décantation. Indépendamment du mécanisme de décantation, la mesure de la vitesse initiale à partir du front de décantation correspond toujours à la décantation des floccs les plus lents. La vitesse calculée est donc une vitesse initiale minimale.

Avant de montrer le résultat de ces calculs, il est important de mettre en avant plusieurs remarques importantes. D'une part, il faut savoir que pour certains floccs, la décantation n'est pas homogène, c'est-à-dire qu'un front de décantation apparaît alors que des particules sont encore présentes dans le surnageant. Ces effets s'observent en particulier dans les zones de floculation non optimales (à  $R < 20$  et  $R > 521$ ). Pour les basses valeurs de  $R$ , les courbes semblent être moins facilement modélisables par des courbes de Kynch, ce qui ne nous a pas empêchés de déterminer les vitesses initiales de décantation des floccs. Pour d'autres floccs, particulièrement correspondant à des concentrations en argile = 0,15g/L et à  $R$  faible, la décantation ne nous permet pas d'apercevoir un front de décantation net. La suspension ne formant pas un milieu continu mais plus un ensemble de grains indépendant les uns des autres (cf. photos en Annexe 1). Pour ces types de floccs, la vitesse de décantation n'a pas pu être déterminée.

### III.4.4 Influence de la concentration initiale en argile, du paramètre R et de la présence du gradient de champ magnétique sur la vitesse initiale de décantation des floccs

La méthode décrite précédemment nous a permis de tracer l'évolution de la vitesse initiale de décantation pour les échantillons décantés sous gravité et sous le gradient de champ magnétique en fonction de la concentration initiale en argile et du coefficient R.

La Figure 20 présente l'effet du paramètre R pour une concentration en argile de 1,5 g/L.

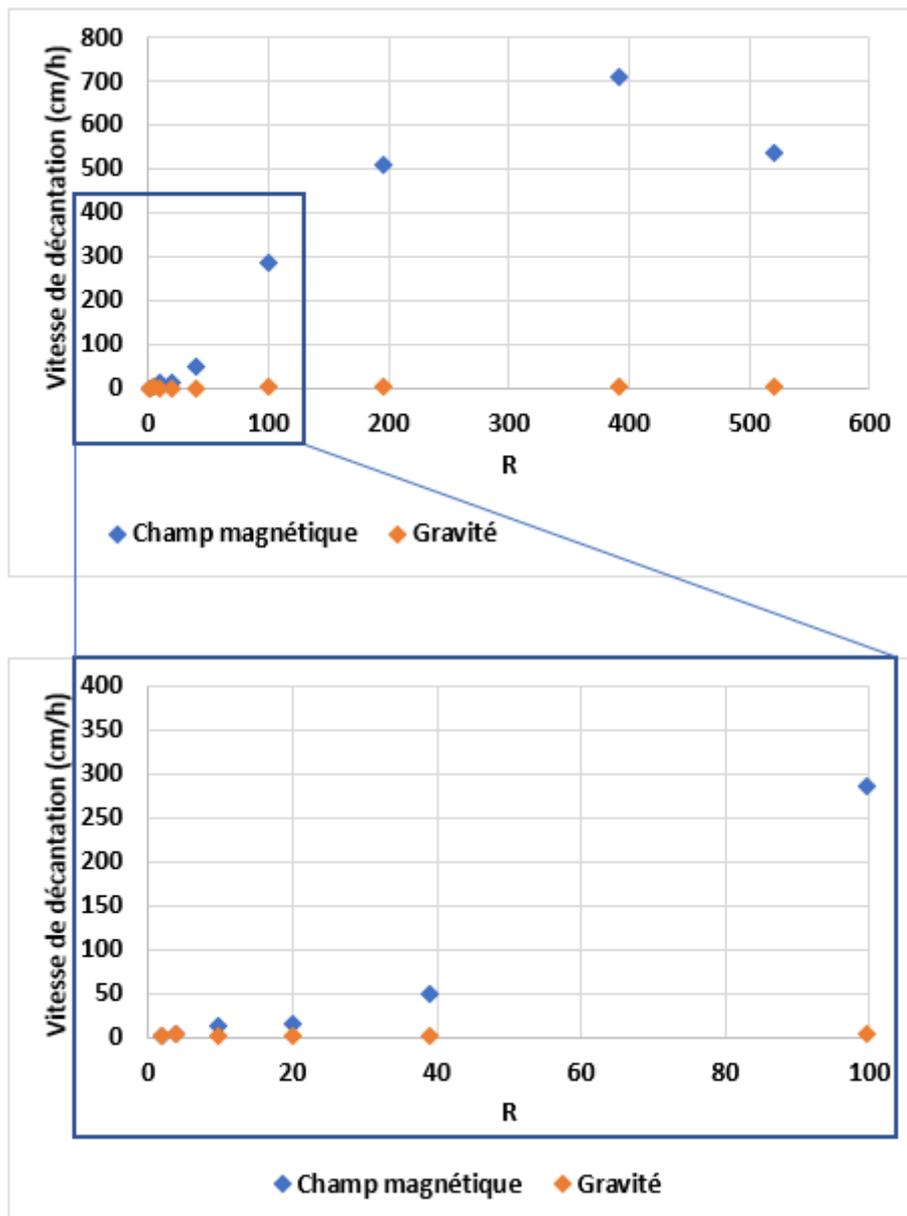


Figure 20 : Evolution des vitesses de décantation sous G et H avec R

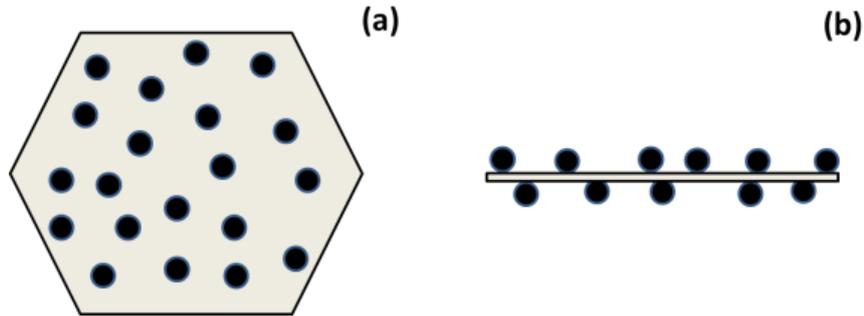
La première observation de la Figure 20 confirme que les floccs décantent bien plus rapidement sous l'effet conjugué du gradient de champ magnétique et de la gravité (H) que sous l'effet unique de la gravité (G). Ce résultat s'explique par le fait que la force magnétique appliquée aux floccs est beaucoup plus importante que la force de gravité. De plus, si nous calculons la différence entre les deux modes de décantation, nous découvrons que les vitesses de décantation sous H peuvent être jusqu'à 200 fois plus élevées que celles sous G, ce qui est obtenu pour  $R=390$ . La différence entre H et G diminue avec la diminution de la quantité initiale de NP. Si nous nous intéressons aux résultats obtenus pour les faibles valeurs de R, nous nous rendons compte que la différence entre les deux modes de décantation n'est plus aussi importante.

Cette tendance s'explique par le fait que la vitesse sous H augmente bien plus fortement avec R que la vitesse sous G : entre  $R=2$  et  $R=521$ , la vitesse sous G est multipliée par 25 tandis que la vitesse sous H est multipliée par 3200. L'augmentation de la quantité de NP semble donc augmenter à la fois la force de gravité et la force magnétique (du moins jusqu'à  $R=390$ ), mais cet effet est plus important sur la force magnétique.

En ce qui concerne la concentration initiale en argile, nous trouverons en annexe la figure A.1 présentant son effet sur la vitesse de décantation pour  $R=10$ . Des résultats similaires ont été obtenus pour d'autres valeurs de R. Nous voyons nettement que l'augmentation de la concentration en argile semble diminuer la vitesse de décantation des floccs sous G ou sous H, particulièrement lorsque nous passons de 1,5 g/L à 7,5 g/L. D'autre part, nous notons que la vitesse de décantation sous H est bien supérieure à celle sous G quelle que soit la quantité d'argile, ce qui montre l'intérêt de l'utilisation d'un gradient de champ magnétique pour récupérer les floccs. Le ralentissement observé de la décantation avec l'augmentation de la quantité d'argile est consistant avec les travaux de Richardson et Zaki ou de Michaels et Bolger qui ont montré que la vitesse de décantation de particules ou de floccs en suspension diminuait quand la fraction volumique en particules augmentait (cf partie III.4.3, Équation III.19 et Équation III.22). Ce phénomène peut s'expliquer par un effet du reflux du liquide lors de la chute des floccs qui augmente avec la concentration en particules, et par un effet lié à l'augmentation des interactions entre floccs qui tend à ralentir leur vitesse de chute.

### III.4.5 Interprétation des résultats

Afin de mieux comprendre ces résultats, nous avons calculé la variation de la force de gravité  $F_g$  et de la force magnétique  $F_m$  en fonction de R pour la hauteur de suspension considérée (hauteur initiale) et en considérant que les floccs sont assimilables à des plaquettes d'argile hexagonales monodisperses de 500 nm entourées d'une couche de NP de maghémite assimilées à des sphères monodisperses de 10 nm (cf. Figure 21)



**Figure 21 : Modèle structural simplifié choisi pour les floccs argile/NP (sphère noire = NP, plaquette d'argile = gris)**

(a) = Vue de face ; (b) Vue latérale. Les rapports d'échelle ne sont pas respectés.

La valeur de la force de gravité a été calculée à partir de l'équation suivante (qui tient aussi compte de la poussée d'Archimède) :

$$F_g = (\rho_p - \rho_L) g V$$

#### Équation III.27

Où  $\rho_p$  est la masse volumique d'une particule de floc en  $\text{kg.m}^{-3}$ ,  $\rho_L$  la masse volumique de l'eau ( $1000 \text{ Kg/m}^3$ ),  $g$  l'accélération de la pesanteur en  $\text{m.s}^{-2}$  et  $V$  le volume d'une particule de floc en  $\text{m}^3$ .

Les paramètres  $V$  et  $\rho_p$  dépendent du paramètre R et peuvent être calculés simplement à partir des tailles et des masses volumiques de l'argile et des NP de maghémite.

La force magnétique selon l'axe x (direction perpendiculaire à l'aimant) a été obtenue en considérant l'équation suivante :

$$F_m = \mu_0 \frac{4}{3} \pi R^3 m \frac{dH}{dz}$$

Où  $\mu_0$  la perméabilité magnétique du vide,  $R$  le rayon de la particule,  $m$  l'aimantation de la particule  $\frac{dH}{dz}$  le gradient de champ magnétique.

Pour obtenir les valeurs de  $F_m$  nous avons mesuré les valeurs du champ magnétique et du gradient de champ magnétique en haut de la suspension (à  $x=5$  cm) qui sont respectivement de  $H= 19323 \text{ A.m}^{-1}$  ( $H=242$  Gauss) et de  $\frac{dH}{dx}= 1,27 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ . La courbe d'aimantation des NP nous a alors permis d'obtenir une valeur de  $m$  correspondante qui est de  $1,11 \times 10^5 \text{ A.m}^{-1}$ . La figure ci-dessous nous donne les variations de  $F_g$ ,  $F_m$  et de la somme  $F_g+F_m$  en fonction de  $R$ .

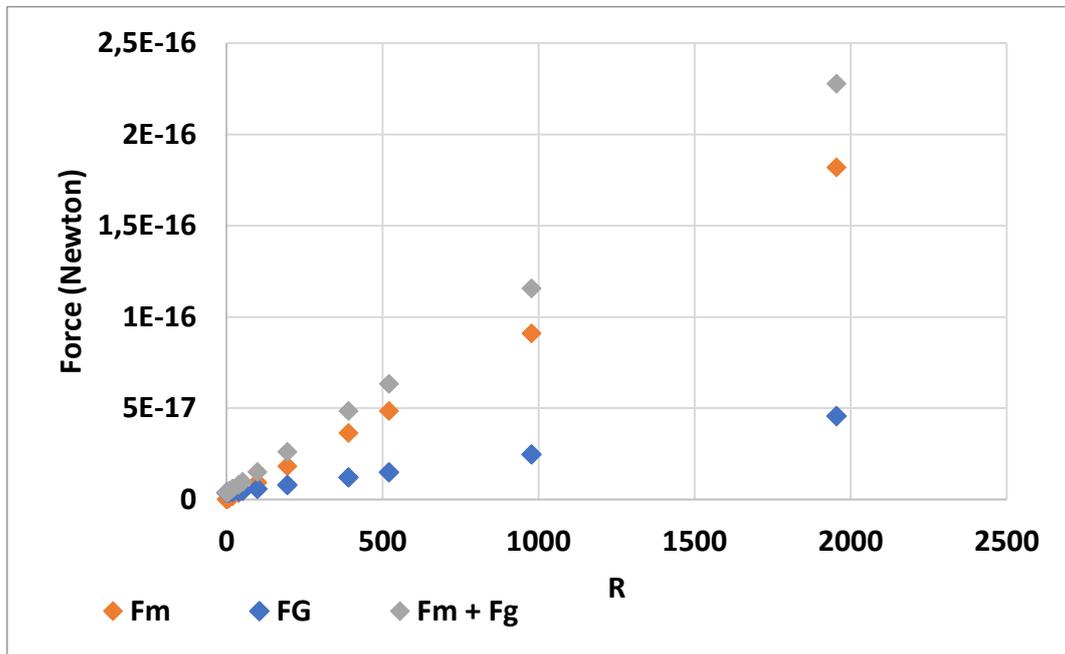


Figure 22 : Valeurs théoriques des forces de gravité et magnétique en haut de la suspension en fonction de  $R$  pour le modèle structural simplifié des floes argile T500/NP D10

Cette figure indique que  $F_g$ ,  $F_m$  et  $F_m+F_g$  sont respectivement multipliées par 3, 200, et 12 lorsque nous passons de  $R=2$  à  $R=390$ . D'autre part, la valeur de  $F_m+F_g$  est 4 fois plus élevée que la valeur de  $F_g$  à  $R=390$  qui correspond au maximum d'effet du champ magnétique sur la vitesse.

En outre, nous pouvons corréler la valeur des forces aux vitesses de décantation en considérant que les particules de floes décantant à une vitesse constante (état stationnaire) sont soumises soit à leur gravité et à la force de frottement visqueux (en absence d'un aimant), soit à leur gravité, à la force magnétique et à la force de frottement visqueux (en présence d'un aimant). Nous avons donc la somme :

$$F_g + F_m - F_v = 0$$

**Équation III.28**

En considérant un écoulement laminaire, la force de frottement visqueux  $F_v$  peut être obtenue par :

$$F_v = -k v$$

**Équation III.29**

Où  $k$  est le coefficient de résistance et  $v$  la vitesse d'une particule de floc.

On a donc :

$$v = \frac{F_g + F_m}{k}$$

**Équation III.30**

Ainsi, si nous considérons que le coefficient de résistance est constant et indépendant de  $R$  nous montrons que  $v$  est proportionnelle à la valeur de  $F_g + F_m$ . Nous aurions alors une vitesse sous  $H$  qui serait 4 fois plus élevée que sous  $G$ . De même, nous aurions une vitesse multipliée par 3 et 12, respectivement sous  $G$  et  $H$ , lorsque nous passons de  $R=2$  à  $R=390$ . C'est bien en dessous de ce que nous observons expérimentalement.

Ce modèle théorique permet ainsi de vérifier qu'un gradient de champ magnétique augmente bien la vitesse de décantation des floccs, il ne permet pas d'expliquer les ordres de grandeur bien supérieurs, expérimentalement obtenus. Les calculs montrent toutefois que plus la distance par rapport à l'aimant est petite, plus l'effet de  $H$  par rapport à  $G$  se rapproche de ce qui est obtenu expérimentalement et plus l'effet de  $R$  sur la vitesse de décantation en présence de l'aimant est important (ainsi à  $x=0$ , au contact de l'aimant, la vitesse de décantation en présence de l'aimant serait 120 fois plus élevée que la vitesse sous gravité et elle serait multipliée par 371 lorsque nous passons de  $R=2$  à  $R=390$ ). Ceci suggère qu'il faut considérer la décantation des particules de floccs de manière collective : le flocc pourrait posséder une cohésion globale qui conduirait à ce que la décantation plus rapide des particules situées en bas de la suspension entraîne une augmentation de la vitesse de décantation des particules situées en haut de la suspension. D'autres effets peuvent également intervenir comme l'existence d'agrégats composés de plusieurs plaquettes

d'argile et de nombreuses NP (ce qui pourrait expliquer l'impact plus élevé que prévu de l'augmentation de R sur la vitesse de décantation en l'absence de champ magnétique) et l'existence d'interactions magnétiques dipolaires entre NP ou entre particules de floccs qui pourraient accroître l'impact du champ magnétique.

### **III.4.6 Conclusion**

Nous avons démontré que la vitesse de décantation des floccs argile T500/NP D10 en présence d'un aimant Nd-Fe-B est très largement supérieure à ce qui est observé sous le seul effet de la gravité, ce qui montre clairement l'intérêt d'utiliser des NP de maghémite comme agent de floculation. D'autre part, nous observons que plus la quantité de NP ajoutées augmente, plus les vitesses initiales de décantation augmentent et plus l'effet du champ magnétique est important.

L'utilisation d'un modèle structural simplifié pour les particules de floccs permet d'expliquer les tendances observées, mais il ne permet pas d'interpréter les valeurs des vitesses initiales de décantation obtenues, qui sont largement supérieures à ce que le modèle prévoit. L'établissement d'un modèle structural plus complexe permettant de modéliser les vitesses de décantation nécessite, en premier lieu, une meilleure connaissance de la structure des floccs et donc une caractérisation multi-échelle de ces matériaux. Cette étude nous a donc poussé à nous intéresser à plusieurs caractéristiques globales des floccs comme l'évolution de leur potentiel  $\zeta$ , de leur volume final ou encore de leur taille granulométrique en fonction de R et du mode de décantation. Ces différents aspects sont abordés dans la partie suivante. La caractérisation microscopique des floccs sera quant à elle abordée au chapitre IV.

## **III.5. Caractérisation macroscopique des floccs**

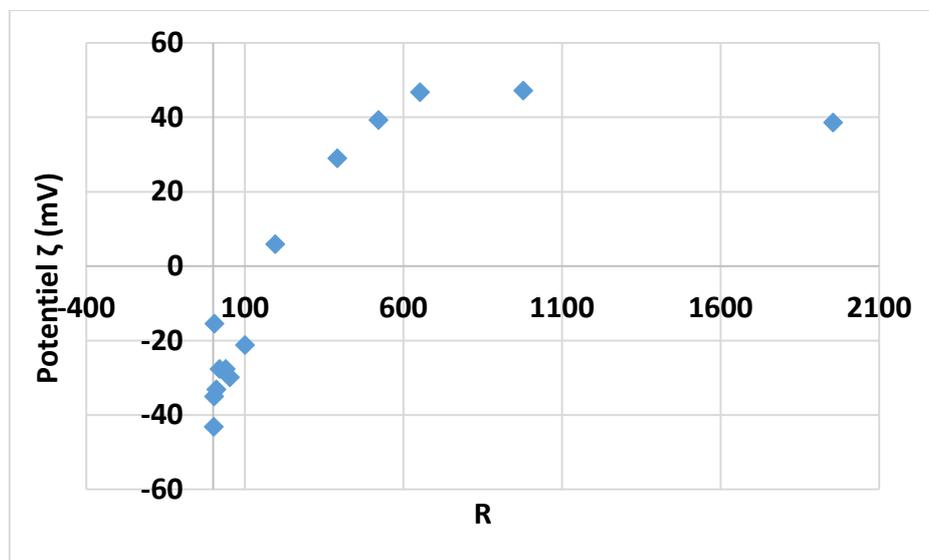
Cette partie est consacrée à décrire certaines des caractéristiques globales des floccs après décantation, sans que l'on s'intéresse à leur structure aux échelles microscopiques. Nous avons en particulier déterminé le potentiel zêta ( $\zeta$ ) des floccs, leur volume final et leur taille granulométrique.

### **III.5.1. Potentiel $\zeta$ des floccs**

La floculation des plaquettes d'argiles par les NP magnétiques de maghémite repose en grande partie sur les interactions électrostatiques entre ces deux matériaux. Par conséquent,

pour une concentration d'argile donnée, la variation de la quantité initiale de NP devrait nécessairement conduire à une évolution de la charge des floccs formés et donc de leur potentiel  $\zeta$ .

Nous avons pu déterminer le potentiel  $\zeta$  des floccs T500/D10. Les résultats présentés à la Figure 23 correspondent aux floccs préparés avec une concentration en argile égale à 1,5g/L et décantés sous gravité (les floccs décantés sous gradient de champ magnétique ont également été analysés et les résultats sont identiques à ceux décantés sous gravité). De manière générale, nous avons une évolution progressive du potentiel  $\zeta$  avec le coefficient R.



**Figure 23 : Evolution du potentiel  $\zeta$  des floccs T500/D10 en fonction de R (décantation sous G, C=1,5g/L en argile)**

La Figure 23 montre l'existence de deux types de floccs. Pour des faibles valeurs de R, les floccs ont un potentiel zêta négatif et proche de ce qui est obtenu pour l'argile seul. Ils sont donc chargés négativement car la quantité de NP dans le flocc n'est pas suffisante pour neutraliser toutes les charges négatives des plaquettes d'argiles. Au fur et à mesure que nous ajoutons des NP chargées positivement, les charges négatives sont neutralisées jusqu'à atteindre le point isoélectrique.

Le point isoélectrique correspond à un potentiel  $\zeta$  nul. Dans notre cas, il se situe aux alentours de R=130. Dans cette situation, soit toutes les charges négatives présentes dans le flocc ont été neutralisées et celui-ci ne présente plus de charge, soit le flocc se comporte comme un zwitterion, ce qui signifie qu'il y a une quantité égale de charges positives et

négatives au sein du floc. Dans notre cas, nous ne pouvons pas vraiment se prononcer sur l'état réel des charges de surface du floc au point isoélectrique. Au-delà de  $R > 130$ , les floccs ont un potentiel  $\zeta$  positif : il y a un excès de NP par rapport à la quantité nécessaire pour neutraliser les charges négatives de l'argile, et les NP confèrent alors aux floccs une charge positive.

Nous allons voir par la suite que la valeur du potentiel zêta va s'avérer être très importante pour interpréter les autres caractéristiques macroscopiques des floccs.

### **III.5.2. Volume final des floccs**

L'étude des vitesses de décantation des floccs présentée précédemment nous a poussés à nous intéresser à leur volume final après décantation. Cette mesure présente deux intérêts. D'une part, elle peut permettre de déterminer les conditions permettant d'obtenir un volume de floc le plus petit possible. En termes d'application pour le traitement de l'eau, un faible volume de floc permet de meilleurs rendements et un recyclage facilité des boues constituées par les floccs. D'autre part, comme nous allons le voir, la mesure du volume des floccs peut permettre d'effectuer quelques hypothèses sur leur structure. Pour cela, nous avons choisi de prendre une photo des échantillons après 3 jours de décantation sous H ou après 2 semaines de décantation sous G.

La détermination des volumes de floccs nous a permis d'estimer dans un premier temps les pourcentages volumiques en eau, en argile et en NP dans les floccs. Les calculs quantitatifs effectués montrent que le pourcentage volumique en eau dans les floccs est supérieur à 99%, tandis que les pourcentages en solide restent inférieurs à 1%. Il est important de noter qu'une analyse thermogravimétrique préalable a été effectuée sur certains échantillons, et que cette étude complémentaire a confirmé que les floccs sont majoritairement constitués d'eau (ils possèdent de plus de 99% d'eau en masse). Ceci indique que l'essentiel du volume des floccs est dû à l'eau et que la contribution des plaquettes d'argile et des NP au volume total est extrêmement faible. Malgré cela, nous avons pu mettre en avant trois facteurs qui influencent le volume final des floccs.

Le premier paramètre est la quantité d'argile. En effet, nous remarquons sur la Figure 24, que pour une valeur de R fixée (ici  $R=10$ , décantation sous G), le volume final du floc augmente avec la concentration initiale en argile.

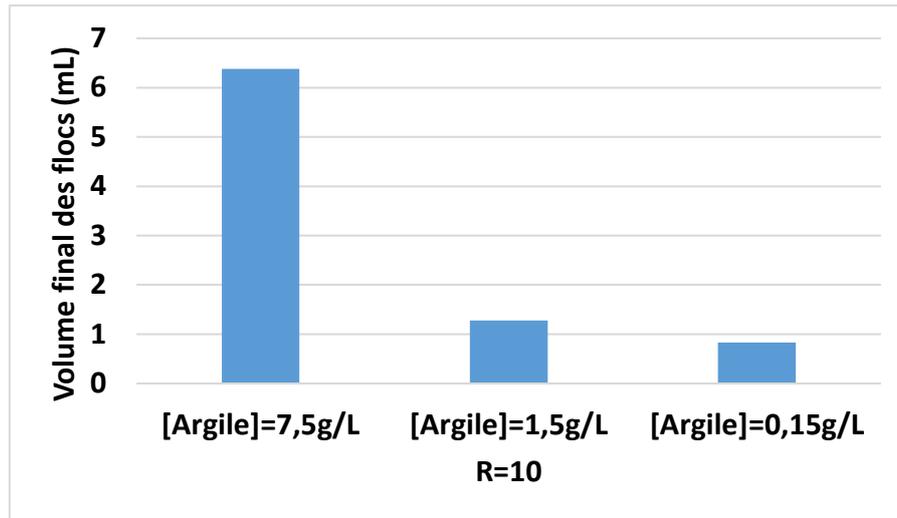


Figure 24 : Evolution du volume final des flocs T500/D10 en fonction de la concentration initiale en argile

Ce résultat s'explique par le fait que les pourcentages volumiques des trois constituants des flocs (eau, argile et NP) varient peu avec la concentration initiale en argile (à R constant). Autrement dit le volume des flocs est quasi-proportionnel aux quantités initiales d'argile et de NP dans la suspension, ce qui pourrait indiquer qu'à R constant la structure des flocs est indépendante de la concentration initiale en argile.

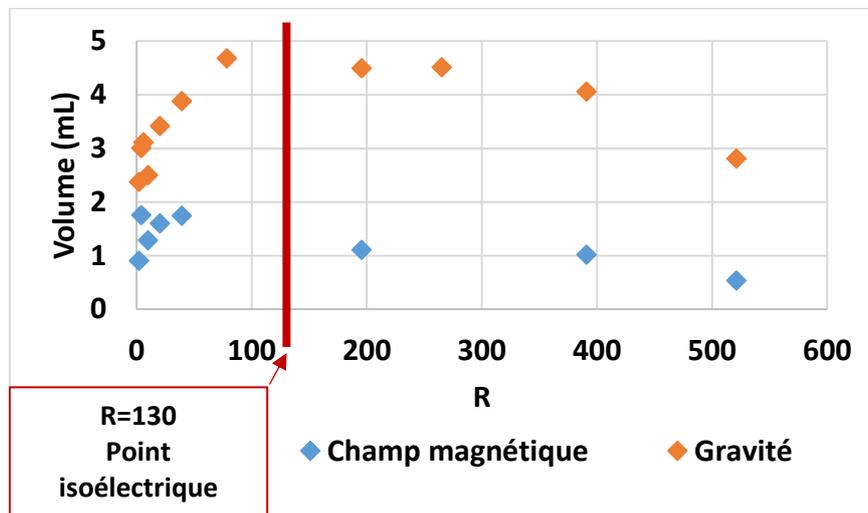


Figure 25 : Evolution du volume final des flocs en fonction du mode de décantation et du rapport R. ([Argile] = 1,5 g/L)

Le second paramètre est le mode de décantation utilisé. Nous voyons clairement sur la Figure 25 que les volumes les plus faibles sont obtenus pour les flocs ayant décantés sous le gradient de champ magnétique quelle que soit la valeur de R. En outre, l'écart entre le

volume sous H et le volume sous G semble s'accroître avec R pour de faibles valeurs de celui-ci, puis reste à peu près constant pour les valeurs de R les plus élevées.

Ce résultat s'explique par le fait que la force magnétique résultant du gradient de champ magnétique étant beaucoup plus importante que la force de gravité (surtout en fin de décantation, à proximité de l'aimant), elle conduit à une plus forte compression des floccs. La force magnétique augmentant avec R (cf. partie III.4.5), l'effet de compression dû au champ magnétique est plus fort aux plus grandes valeurs de R. Cette compression due à H conduit à une forte diminution du volume d'eau dans les floccs. (Par exemple pour  $R=195$ , le volume d'eau est divisé par 4 lorsque nous comparons les deux modes de décantation, ce qui se traduit par une faible diminution du pourcentage volumique en eau de 99,9% à 99,6%)

Enfin le dernier facteur qui influence le volume final des floccs est la quantité de NP. Nous remarquons dans la Figure 25 deux zones. Pour des valeurs de  $R < 130$  qui correspond au point isoélectrique, le volume final après décantation sous G augmente avec le coefficient R. Après le point isoélectrique, nous voyons que ce volume final des floccs diminue au fur et à mesure que l'on ajoute des NP. Cette tendance est également observée sous H mais l'augmentation première du volume avec R est plus faible et ne se produit qu'avant  $R=40$ .

Pour interpréter ces résultats, nous pouvons penser qu'à faible valeur de R l'ajout de NP aux plaquettes d'argiles perturbe progressivement l'arrangement des plaquettes d'argile après décantation et entraîne l'apparition d'agrégats désordonnés de plus en plus gros expliquant l'augmentation de ce volume final (le volume d'eau augmente alors dans les floccs). Puis en ce qui concerne les floccs décantés sous gravité, l'ajout de NP entraîne une augmentation de la densité des floccs, la compression due à la gravité devient plus forte et les volumes diminuent. Pour expliquer que ce phénomène devienne prédominant au-delà du point isoélectrique, il semble que la taille des agrégats désordonnés est maximum au point isoélectrique, la répulsion électrostatique entre particules de floc étant alors minimum. Pour les floccs décantés sous le gradient de champ magnétique, l'ajout de NP entraîne l'augmentation de la susceptibilité magnétique des floccs, ce qui fait que la compression due à l'aimant est de plus en plus importante. Cet effet de compression étant bien plus intense que celui résultant de la gravité, il l'emporte sur les phénomènes d'agrégation désordonnés dès  $R > 40$ . Compte-tenu de ces résultats, nous avons pensé qu'il serait intéressant d'aller plus loin et de mesurer la taille des particules de floccs.

### III.5.3. Taille granulométrique des particules de floccs

La technique utilisée pour mesurer la taille des floccs est la granulométrie laser. Comme stipulé dans le chapitre II, cette technique nécessite au préalable une forte dilution de l'échantillon dans de l'eau pure. Compte-tenu de cette dilution, nous pouvons nous interroger sur ce qui est mesuré exactement. S'agit-il de la taille des agrégats primaires de particules ? Ces agrégats sont-ils parfois brisés par la dilution et mesure-t-on plutôt la force de cohésion globale du flocc ? En outre, la dilution est réalisée de manière très grossière. Elle est toutefois mesurée par le nombre de particules comptées par seconde : plus ce nombre est faible, plus la dilution est importante. La première étape a donc été de tester plusieurs dilutions pour quelques échantillons afin d'être sûr que cela n'avait pas d'influence sur la taille mesurée. Effectivement, nous avons montré que l'influence de la dilution est minimum sur les tailles granulométriques mesurées. La Figure 26 présente l'évolution de la taille des floccs décantés sous G ou H en fonction du coefficient R pour une concentration initiale en argile de 1,5 g/L.

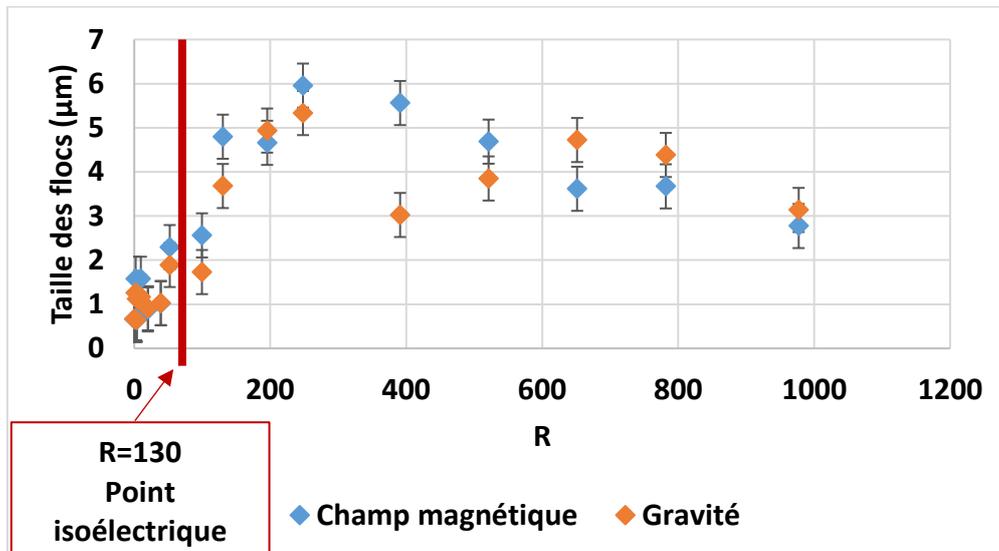


Figure 26 : Evolution de la taille granulométrique des floccs en fonction du paramètre R et du mode de décantation (concentration initiale en argile = 1,5 g/L)

Nous remarquons dans un premier temps que les tailles obtenues entre les floccs décantés sous G et ceux décantés sous H sont relativement similaires. D'autre part, lorsque R est inférieur à 250, la taille des particules de flocc augmente de 500 nm, ce qui correspond à la taille de l'argile de départ, jusqu'à environ 6 µm. A R > 250, la taille des particules rediminue jusqu'à 3 µm. Ainsi, les mesures de taille granulométrique sont bien liées aux mesures de

potentiel  $\zeta$  (Figure 23). A faible valeur de R, en ajoutant des NP à l'argile, les charges négatives des plaquettes sont progressivement neutralisées : les répulsions électrostatiques diminuent ce qui conduit à une agrégation entre les plaquettes de plus en plus importante (en intensité de la cohésion entre plaquettes et/ou en quantité de plaquettes impliquées). Les tailles les plus importantes sont obtenues à  $R=250$ , c'est-à-dire à proximité du point isoélectrique : nous avons donc une taille et/ou une cohésion maximum des particules de floccs lorsqu'on est proche du point isoélectrique (obtenu à  $R=130$ ). A partir de  $R > 250$ , les NP ajoutées conduisent à créer des floccs chargés positivement et la diminution de taille observée marque soit une diminution de la taille des agrégats primaires, soit une diminution de leur cohésion. Par ailleurs, la bonne corrélation existant entre le volume final des floccs et la taille granulométrique pourrait indiquer que ce qui est effectivement mesuré par granulométrie est bien la taille des agrégats primaires : plus ceux-ci sont gros, plus ils impliquent un volume de flocc élevé. Nous notons toutefois que l'accord entre ces deux techniques n'est pas parfaite, la « zone de transition » n'étant pas observée tout à fait aux mêmes valeurs de R, et la granulométrie ne permettant pas de distinguer entre les deux modes de décantation.

### **III.6 Conclusion**

Nous avons étudié la formation de floccs à partir de suspensions modèles de NP de maghémite chargées positivement, avec une taille moyenne d'environ 10 nm (fraction D10), et de plaquettes d'argiles beidellitiques de taille moyenne 500 nm (fraction T500). Après avoir caractérisé ces deux types de matériaux, nous avons déterminé l'influence des conditions expérimentales sur la floculation et la décantation qui en résulte (et qui a lieu sous simple gravité G, ou en présence d'un gradient de champ magnétique, H). Nous avons montré en particulier l'importance du pH de la dispersion des NP, du temps et de la vitesse d'agitation et du temps de décantation pour obtenir une floculation/décantation optimale. D'autre part, nous avons regardé quelle était l'influence de la concentration initiale en argile et surtout du rapport R correspondant au nombre de NP ajoutées par rapport au nombre de plaquettes d'argile sur la quantité de particules capables de floculer et de décanter. Nous avons prouvé en particulier que les particules pouvaient totalement floculer et décanter entre  $R=20$  et  $R=521$ . Par la suite, nous avons étudié l'influence du rapport R et de la concentration en argile sur les vitesses de décantation sous G et H. Les modes de

décantation des floccs sont complexes et ne peuvent être modélisés simplement mais nous avons montré que les vitesses de décantation pouvaient être considérablement accélérées grâce à l'utilisation d'un aimant, et cela d'autant plus que la valeur de R est importante. Par ailleurs, nous avons successivement mesuré le potentiel zêta des floccs, leur volume final et leur taille granulométrique. Nous avons observé que ces trois méthodes de caractérisation macroscopique étaient complémentaires. Entre R=2 et R=130, les NP ajoutées neutralisent progressivement la charge de surface négative des plaquettes : nous assistons alors à la formation d'agrégats désordonnés dont la taille et/ou la cohésion augmente avec R, ce qui conduit à une augmentation du volume des floccs après décantation. A partir de R>130, qui correspond au point isoélectrique, la cohésion et/ou la taille des particules commence à diminuer, les effets de compression dus au champ ou à la gravité provoquent une diminution des volumes de floccs. La Figure 27 résume les phénomènes observés en fonction du paramètre R.

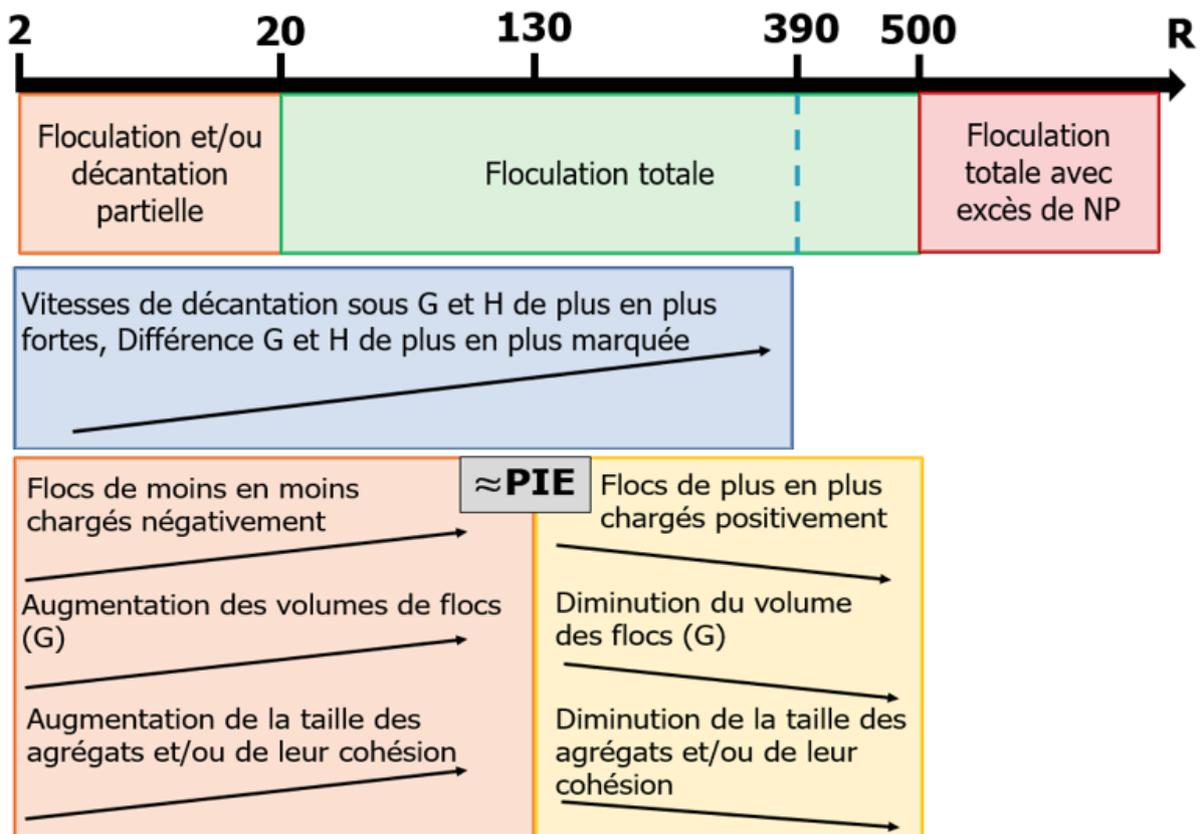


Figure 27 : Schéma montrant l'influence de rapport R sur les caractéristiques principales des floccs argile T500/ NP D10

Malgré cette étude approfondie sur les floccs T500/D10 nous n'avons aucune idée de leur structure aux échelles microscopiques. Ces structures peuvent expliquer certaines des propriétés observées, en particulier les vitesses de décantation ou les autres caractéristiques macroscopiques. L'objet de chapitre IV va donc être de présenter la caractérisation microscopique multi échelle de ces matériaux par plusieurs techniques complémentaires. Par ailleurs, nous pouvons nous interroger sur l'influence d'un changement de la taille des NP ou des plaquettes, ou encore d'une modification de leur charge de surface, sur les conditions de formation, les vitesses de décantation et les caractéristiques principales des floccs. C'est l'objet du chapitre V de ce travail.

## Bibliographie

- [1] R. Massart et V. Cabuil, « Synthèse en milieu alcalin de magnétite colloïdale: contrôle du rendement et de la taille des particules », *J. Chim. Phys.*, vol. 84, p. 967–973, 1987.
- [2] J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, et R. Massart, « Magnetic colloidal properties of ionic ferrofluids », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 62, n° 1, p. 36–46, 1986.
- [3] T. J. Daou, « Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques », PhD Thesis, Strasbourg 1, 2007.
- [4] I. T. Lucas, S. Durand-Vidal, E. Dubois, J. Chevalet, et P. Turq, « Surface charge density of maghemite nanoparticles: Role of electrostatics in the proton exchange », *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, n° 50, p. 18568–18576, 2007.
- [5] N. Fauconnier, A. Bée, J. Roger, et J. N. Pons, « Synthesis of aqueous magnetic liquids by surface complexation of maghemite nanoparticles », *J. Mol. Liq.*, vol. 83, n° 1, p. 233-242, déc. 1999.
- [6] J. L. Post, B. L. Cupp, et F. T. Madsen, « Beidellite and associated clays from the DeLamar Mine and Florida Mountain area, Idaho », *Clays Clay Miner.*, vol. 45, n° 2, p. 240–250, 1997.
- [7] E. Paineau, L. Michot, I. Bihannic, C. Baravian « Aqueous Suspensions of Natural Swelling Clay Minerals. 1. Structure and Electrostatic Interactions », *Langmuir*, vol. 27, n° 9, p. 5562-5573, mai 2011.
- [8] E.-N. Paineau, « Transitions de phases dans les argiles: influence de la minéralogie et de la morphologie: comportement sous écoulement et sous champs », PhD Thesis, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2011.
- [9] R. Kretzschmar, H. Holthoff, et H. Sticher, « Influence of pH and Humic Acid on Coagulation Kinetics of Kaolinite: A Dynamic Light Scattering Study », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 202, n° 1, p. 95-103, juin 1998.
- [10] BeCloud.com, « Traitement de l'eau - Différents types de décantation ». [En ligne].
- [11] « Fluide newtonien », *Wikipédia*. 03-janv-2018.
- [12] « TF 11 - Chapitre II ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.utc.fr/~houde/TF11/ch2.html>. [Consulté le: 02-août-2018].
- [13] A. D. Maude et R. L. Whitmore, « A generalized theory of sedimentation », *Br. J. Appl. Phys.*, vol. 9, n° 12, p. 477, 1958.
- [14] T. F. Tadros, *Solid-liquid dispersions*. Academic Press, 1987.
- [15] C. Wilhelm, F. Gazeau, et J.-C. Bacri, « Magnetophoresis and ferromagnetic resonance of magnetically labeled cells », *Eur. Biophys. J.*, vol. 31, n° 2, p. 118–125, 2002.
- [16] J.-F. Berret, O. Sandre, et A. Mauger, « Size distribution of superparamagnetic particles determined by magnetic sedimentation », *Langmuir*, vol. 23, n° 6, p. 2993–2999, 2007.
- [17] D. A. White et S. Amornraksa, « Batch sedimentation of magnetic flocs in a magnetic field », *Chem. Eng. J.*, vol. 79, n° 2, p. 165–169, 2000.
- [18] S. Relle et S. B. Grant, « One-step process for particle separation by magnetic seeding », *Langmuir*, vol. 14, n° 9, p. 2316–2328, 1998.
- [19] C. Magnet, P. Kuzhir, G. Bossis, et A. Meunier, « Physical aspects of magnetically assisted water purification », in *9th Scientific and clinical applications of magnetic carriers*, Minneapolis, United States, 2012.



# **Chapitre IV**

**Etude de la structure  
microscopique des floccs du  
premier système Argile T500/  
NP D10**

## Table des matières

IV.1. Introduction .....	166
IV.2. Diffraction des rayons X des floccs .....	167
IV.3. Cryo-Microscopie Electronique à Transmission (Cryo-MET) des floccs .....	168
IV.4. Diffusion des rayons X aux petits angles.....	170
IV.4.1. Introduction .....	170
IV.4.2. Etudes des courbes de diffusion .....	171
IV.5. Diffusion des neutrons aux petits angles.....	184
IV.5.1. Introduction .....	184
IV.5.2. Etude des courbes de diffusion.....	185
IV.6. Imagerie optique.....	188
IV.6.1. Introduction .....	188
IV.6.2. Analyse des courbes de diffusion .....	189
IV.7. Conclusion.....	192
Bibliographie .....	194

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Paramètres du modèle LogNormalSphères .....	175
Tableau 2 : Evolution des valeurs des pentes en fonction de R.....	176
Tableau 3 : Pic de corrélation et distance interlamellaire des échantillons .....	179

## Liste des figures

Figure 1 : Comparaison des diffractogrammes des NP D10, des floccs et de l'argile.....	167
Figure 2 : Image Cryo-MET des floccs à R=521 .....	169
Figure 3 : Image Cryo-MET des floccs à R=10 .....	169
Figure 4 : Courbe de diffusion d'une suspension d'argile à 1,5g/L.....	171
Figure 5 : Courbe de diffusion d'une suspension de NP à $[Fe]_{eq} = 4,1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .....	172
Figure 6 : Courbe de diffusion d'une suspension de particules monodisperses .....	173
Figure 7 : Modèles d'agrégation de particules sphériques .....	174
Figure 8 : Ajustement de la courbe expérimentale par le modèle .....	174
Figure 9 : Facteur de forme $P(q)$ des NP .....	175
Figure 10 : Evolution de l'intensité diffusée pour différentes valeurs de R.....	176
Figure 11 : Courbe de diffusion à R= 195 .....	177
Figure 12 : Facteur de structure $S(q)$ d'un flocc à R=195.....	178
Figure 13 : Facteur de structure des floccs .....	178
Figure 14 : Facteur de structures à bas $q$ .....	179
Figure 15 : Courbes de diffusion pour trois concentrations en argile à R=521 .....	180
Figure 16 : Facteur de structure $S(q)$ des floccs à trois concentrations d'argile à R=521 .....	181
Figure 17 : Courbes de diffusion pour les deux modes de décantation (Gravité et Gradient de champ magnétique) .....	182
Figure 18 : Dispositif stopped-flow .....	182
Figure 19 : Evolution de la pente à petit $q$ au cours du temps .....	183
Figure 20 Extinction du signal de la beidellite.....	185
Figure 21 : Courbe de diffusion des neutrons aux petits angles pour différentes quantités de NP .....	186
Figure 22 : Courbes de diffusion des trois concentrations en argile à R=521 .....	187
Figure 23 : Influence du mode de décantation sous les courbes de diffusion .....	187
Figure 24 : Traitement des images de microscopie optique.....	188
Figure 25 : Courbes de diffusion issues des images de microscopie optique.....	189
Figure 26 : Influence du gradient de champ magnétique sur la courbe de diffusion.....	190
Figure 27 : Transformée de Fourier 2D des images de microscopie optique .....	191
Figure 28 : Superposition des résultats de SAXS et d'imagerie pour R= 390 décanté sous G192	

## **IV.1. Introduction**

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté une étude macroscopique approfondie de la floculation d'un premier système composé de NP magnétiques de maghémite de 10 nm (fraction D10) avec des plaquettes d'argile beidellitique de 500 nm (fraction T500).

Dans ce chapitre, nous faisons appel à des techniques de caractérisation microscopique des floccs telles que la diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles, la cryo-MET ou encore l'imagerie optique, afin d'avoir une idée plus précise de la structure multi-échelle de ces matériaux.

Dans un premier temps, des résultats de diffraction des rayons X de floccs séchés seront présentés afin d'observer l'évolution des différentes phases au sein des floccs formés après mise en contact des NP et des plaquettes d'argile.

Puis nous présentons des clichés de cryo-MET, une technique qui permet l'observation des floccs sans séchage de l'échantillon ce qui nous permet d'avoir une idée de la structure en milieu aqueux en 2D.

Ensuite, nous abordons les résultats obtenus en diffusion des rayons X et des neutrons aux petites angles (SAXS et SANS), grâce auxquels il est possible d'obtenir des informations sur les facteurs de forme des NP et des plaquettes d'argile seules puis sur les facteurs de structure des différents floccs sur des échelles s'étendant du dixième de nm à la centaine de nm.

Enfin, une nouvelle technique que nous avons utilisée est la reconstitution des courbes de diffusion à partir d'une image de microscopie optique, ce qui permet de compléter les données structurales déduites des courbes de diffusion vers les grandes distances, jusqu'à quelques microns.

## IV.2. Diffraction des rayons X des floccs

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté la diffraction des rayons X des plaquettes d'argile T500 ainsi que celle des NP D10. Nous avons observé le pic correspondant à la distance interlamellaire  $d_{001}$  des plaquettes d'argile qui est de 12,5 Å pour des conditions d'hydratation standard autour de 50%.

Il est intéressant d'observer l'évolution de cette distance interlamellaire lors de l'ajout de NP. Pour cela, nous avons mesuré les diffractogrammes de rayons X pour quatre floccs séchés à des valeurs décroissantes du rapport R, soit 521, 195, 10 et 1,95. La Figure 1 regroupe les résultats obtenus. La différence de bruit de fond entre le diffractogramme des NP et les autres provient du fait que la mesure n'a pas été effectuée sur le même appareil. Celui utilisé pour les NP donne des résultats beaucoup plus bruités. Malgré cela, nous arrivons à distinguer les pics qui nous importent. De plus, la mesure d'intensité, pour des valeurs de  $2\theta$  inférieures à  $10^\circ$ , n'a pu être effectuée pour les NP. De toute manière, les NP ne présentent aucun signal de diffraction pour de telles valeurs de  $2\theta$ , ce qui permet une observation aisée de la distance interlamellaire des argiles dans tous les floccs.

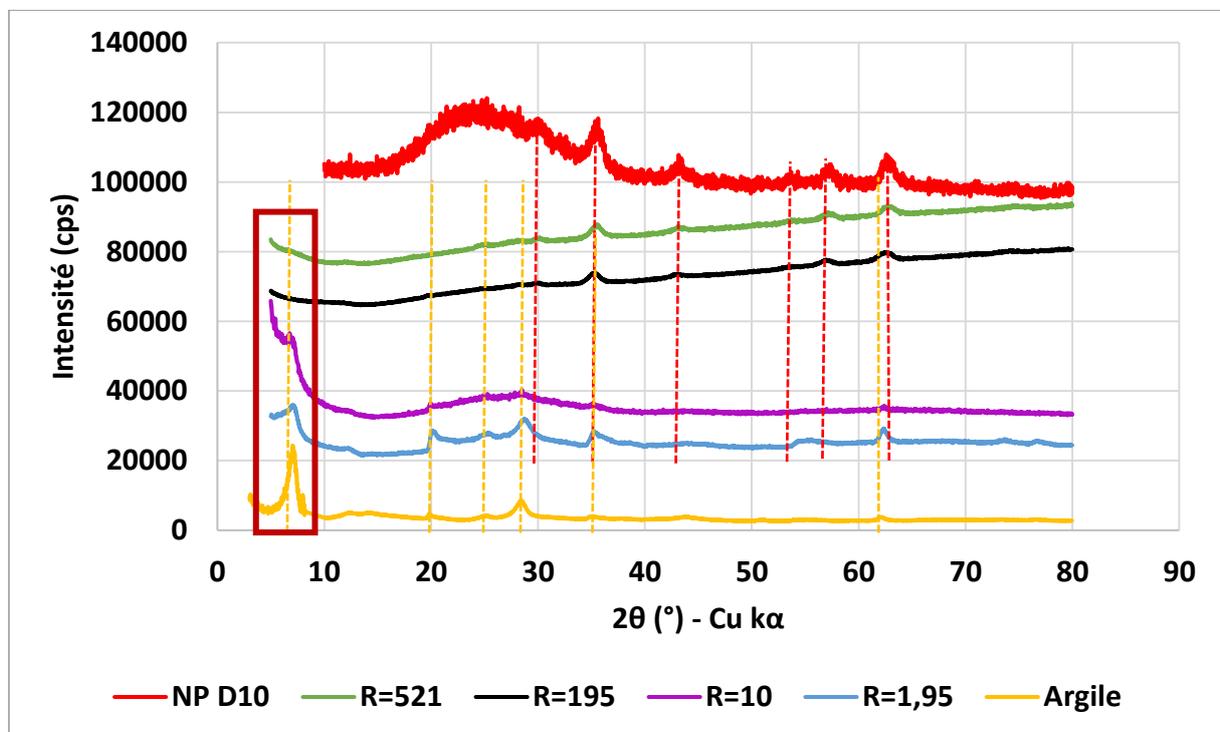


Figure 1 : Comparaison des diffractogrammes des NP D10, des floccs et de l'argile

*(pointillés jaunes = distances interréticulaires caractéristiques de l'argile ; pointillés rouges = distances interréticulaires caractéristiques des NP)*

Les DRX des floccs présentent à la fois les pics caractéristiques des NP de maghémite et les pics caractéristiques de l'argile beidellitique et des impuretés présentes dans l'argile (quartz, kaolinite). Fort logiquement, pour les deux floccs les plus riches en argile (R=1,95 et R=10) ce sont les pics de l'argile qui prédominent, tandis que pour les deux floccs les plus riches en NP (R=195 et R=521) ce sont les pics de la maghémite qui prédominent.

D'autre part, le pic qui correspond à la distance interlamellaire  $d_{001}$  apparaît aux alentours de  $7,0^\circ$  et nous donne une distance toujours égale à  $12,5\text{Å}$ . Pour R=1,95, cette distance est encore nettement visible. Son intensité apparaît plus faible que celle obtenue pour l'argile seule. Puis, au fur et à mesure que nous augmentons la quantité de NP dans l'échantillon, nous observons l'atténuation de ce pic jusqu'à sa disparition pour des valeurs de  $R \geq 195$ . Cette évolution pourrait être interprétée comme due à la présence de quantités croissantes de NP entre les feuillets qui entraîne une réorganisation progressive des plaquettes.

Bien qu'indicative de certaines évolutions structurales, la diffraction des rayons X est effectuée sur un échantillon sec et le séchage peut significativement modifier la structuration. Pour cette raison, afin d'obtenir des informations sur la structure des floccs en suspension aqueuse, nous avons choisi d'effectuer dans un premier temps de la Cryo-MET, une technique qui permet de s'affranchir de l'étape de séchage de l'échantillon.

### **IV.3. Cryo-Microscopie Electronique à Transmission (Cryo-MET) des floccs**

Les Figure 2 et Figure 3 représentent des images de floccs pour deux valeurs de R, égales respectivement à 521 (Figure 2) et à 10 (Figure 3).

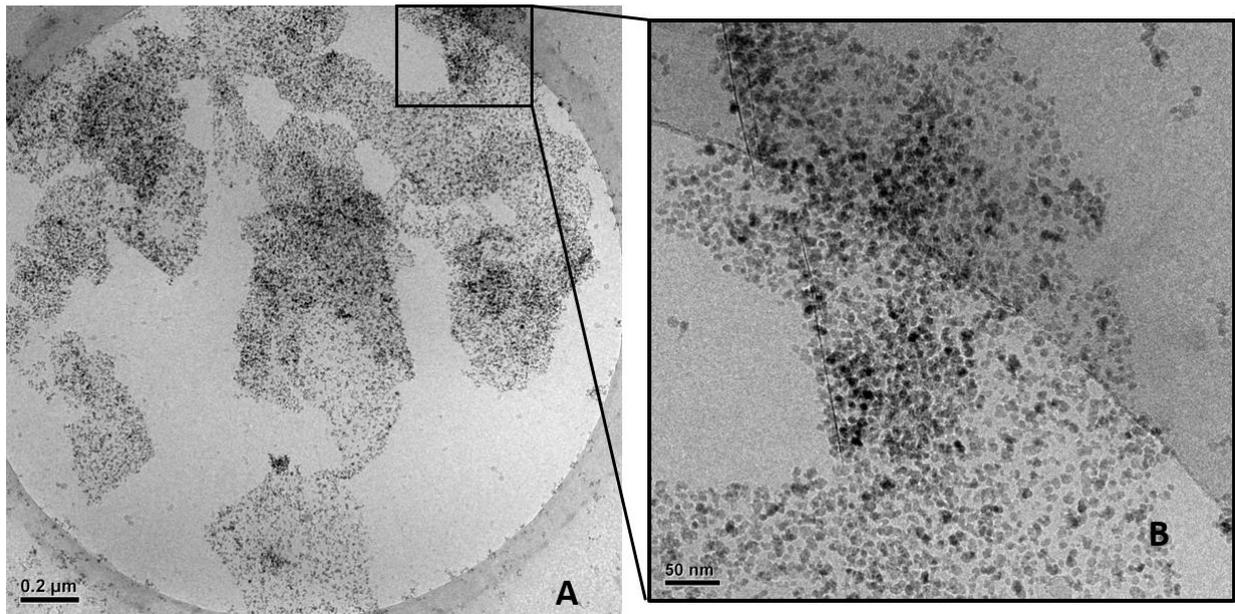


Figure 2 : Image Cryo-MET des floccs à R=521

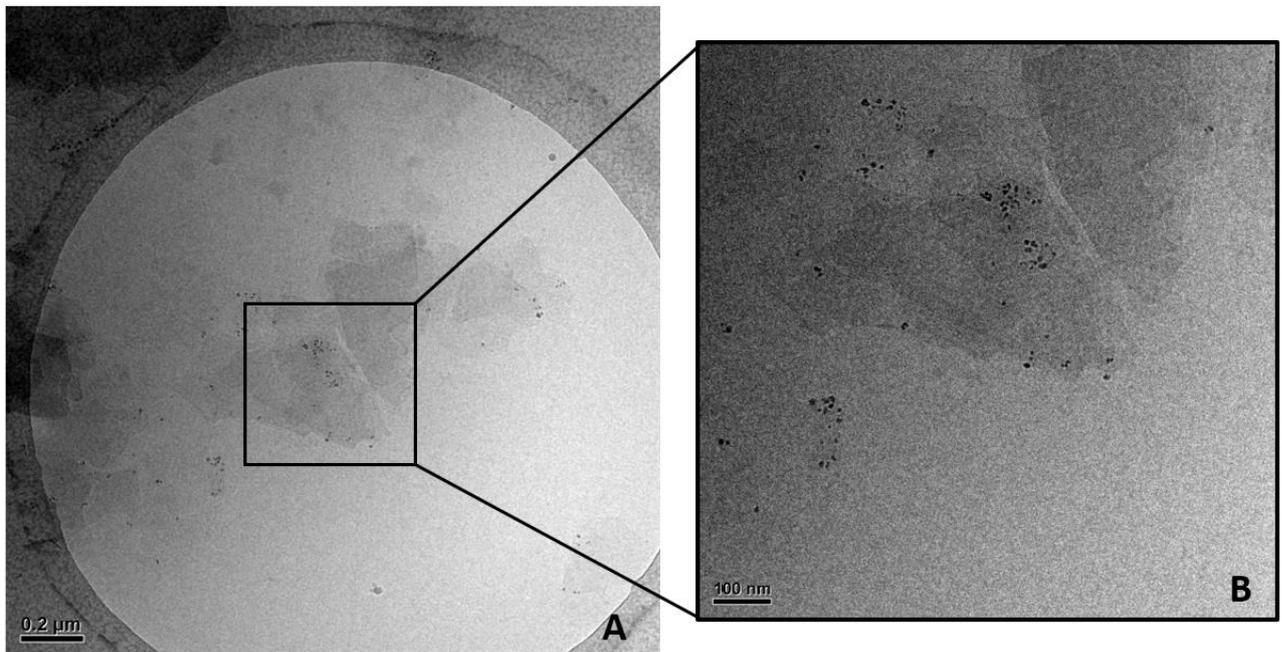


Figure 3 : Image Cryo-MET des floccs à R=10

Pour des quantités importantes de NP dans le système, leur disposition sur les plaquettes d'argile apparaît homogène (Figure 2.A). Avec un grossissement plus important, nous arrivons, en outre, à distinguer que les plaquettes sont superposées les unes sur les autres de manière approximativement parallèle (empilement face-face). Il s'agit dans ces cas-là des

zones qui sont un peu plus foncées. Nous distinguons également des plaquettes qui ne sont pas du tout dans la même orientation que les premières, il s'agit de celles qui apparaissent sous forme d'aiguilles (Figure 2.B), ce qui indiquerait l'existence d'un mode d'empilement face-bord ou bord-bord. Nous pouvons également noter que les cellules d'observation ont une taille de 2  $\mu\text{m}$ , ce qui nous donne une idée approximative de la taille des floccs. Une valeur que nous avons retrouvée dans le chapitre III lors de la mesure de la taille des floccs par granulométrie laser. A l'exception que dans ce cas précis, les floccs n'ont pas été dilués.

Par contre, pour de plus faibles quantités de NP dans le flocc, les particules semblent être localisées préférentiellement sur les bords des plaquettes d'argile (Figure 3 A et B). Comme démontré dans le chapitre III, à  $R=10$ , nous ne sommes plus dans une zone de floculation totale mais dans une zone de floculation et/ou de décantation partielle : une partie des floccs (les plus riches en NP) décantent, laissant dans le surnageant des floccs très peu denses et très peu magnétiques (les plus pauvres en NP) et/ou des plaquettes d'argile non floculées. La cryo-MET semble indiquer en plus que certaines plaquettes d'argile décantent seules, puisqu'on observe aussi que des plaquettes d'argile n'ont pas de NP.

Les informations obtenues par cryo-MET sont pertinentes en terme de positions respectives des NP et des feuillettes au sein des floccs. Toutefois, elles ne fournissent que des images 2D comportant de faibles nombres de particules et peuvent être affectées par des artefacts liés à la préparation des échantillons. Pour ces raisons, il apparaît important de compléter ces informations par l'utilisation de techniques de diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles qui permettent de fournir des informations statistiques sur de très nombreux floccs.

## **IV.4. Diffusion des rayons X aux petits angles**

### **IV.4.1. Introduction**

Le principe de cette technique et les conditions utilisées pour la préparation des échantillons sont décrites dans le chapitre II.

L'intensité du rayonnement diffusée a deux contributions principales : le facteur de forme  $P(q)$  et le facteur de structure  $S(q)$  qui nous renseignent respectivement sur la forme et la taille des particules, et la corrélation entre particules dans le système. L'intérêt ici, est

d'extraire ces deux facteurs et d'étudier leur évolution en fonction des quantités respectives de NP et d'argiles dans le système.

Dans un premier temps, nous étudierons l'évolution de la pente des courbes de diffusion en fonction de la quantité de NP ajoutées, puis nous nous intéresserons au facteur de forme des NP et aux facteurs de structure de ces floccs.

#### IV.4.2. Etudes des courbes de diffusion

Les courbes de diffusion brutes ont été traitées comme cela a été décrit dans le chapitre II (partie II.3.7).

##### A. Courbes de diffusion des composants individuels.

Dans la mesure où les floccs sont des systèmes complexes multi-composants, il est nécessaire dans un premier temps d'analyser les signaux correspondants aux deux composants élémentaires du système : les plaquettes d'argile et les nanoparticules de maghémite.

La Figure 4 présente la courbe de diffusion obtenue sur une suspension de beidellite à 1,5 g/L.

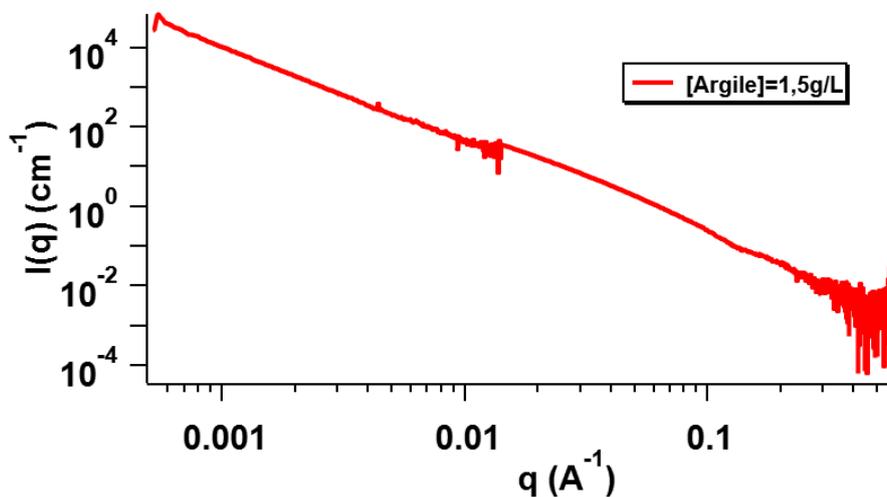


Figure 4 : Courbe de diffusion d'une suspension d'argile à 1,5g/L

Sur toute la gamme de  $q$ , on observe une évolution monotone de l'intensité diffusée avec une pente de  $q^{-2.2}$ . Une évolution similaire a déjà été observée pour cet échantillon par Paineau et al [1] et Philippe *et al.* [2]. Cette évolution peut être attribuée au facteur de forme des plaquettes de beidellite. La valeur de 2,2 est un peu plus élevée que 2,0 ; ce qui est attribué à la présence de traces de kaolinite dans cet échantillon.

La Figure 5 présente la courbe de diffusion obtenue pour une suspension de nanoparticules à une concentration équivalente en fer de  $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

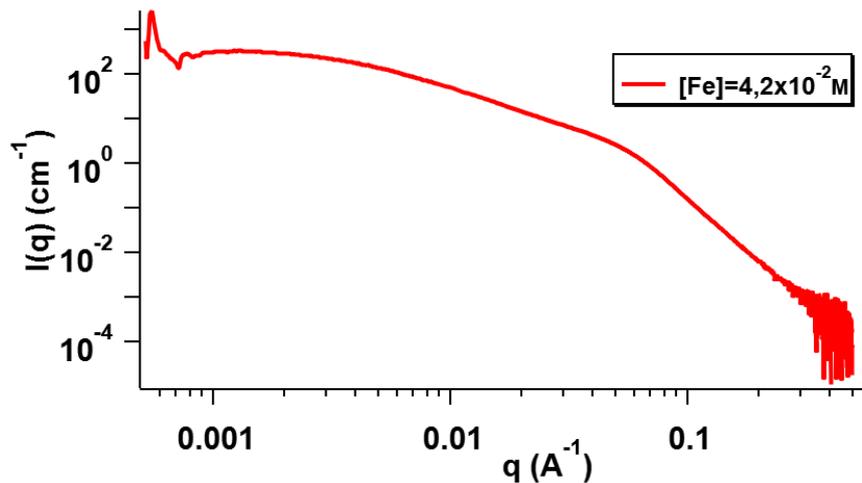


Figure 5 : Courbe de diffusion d'une suspension de NP à  $[Fe]_{eq} = 4,1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Aux grandes valeurs de  $q$  (pour  $q \approx \geq 7 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ ), l'intensité diffusée varie en  $q^{-4}$ . Pour des valeurs intermédiaires de  $q$  ( $\approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq \approx 7 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ ), l'intensité diffusée varie en  $q^{-1.8}$  alors que pour de très faibles valeurs de  $q$ , un plateau est observé. Cette évolution peut être interprétée comme correspondant à la diffusion par une suspension de particules légèrement polydisperses et un peu agrégées. En effet, la courbe correspondant à des NP de maghémite parfaitement monodisperses de rayon de 8 nm est présentée sur la Figure 6. Nous observons aux grandes valeurs de  $q$  une série d'oscillations, et un plateau aux petites valeurs de  $q$ . L'enveloppe des oscillations à grand  $q$  évolue en  $q^{-4}$  suivant la loi de Porod et le plateau à bas  $q$  est un plateau de Guinier.

L'équation de Guinier s'écrit :

$$I(q) = I(0) \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right)$$

#### Équation IV.1

Où  $I(0)$  est l'intensité initiale et  $R_g$  le rayon de giration des objets diffusants.

Dans le domaine de Guinier, l'évolution de  $\ln(I(q))$  en fonction du vecteur de diffusion  $q$  au carré est une droite dont la pente est  $R_g^2/3$ .

Dans le cas d'une suspension agrégée, le rayon de giration correspond à la taille des agrégats élémentaires de la suspension étudiée. Sa valeur est ici d'environ 400 Å.

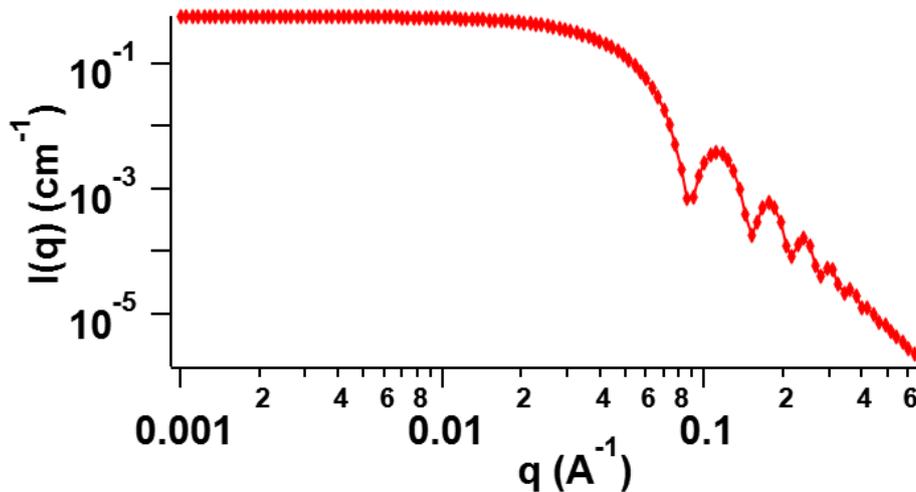


Figure 6 : Courbe de diffusion d'une suspension de particules monodisperses

Par rapport à ce facteur de forme modèle, la courbe expérimentale de la figure 5 ne présente pas d'oscillations, ce qui révèle une certaine polydispersité, et laisse voir une pente aux valeurs intermédiaires, ce qui suggère une légère agrégation. Il est intéressant de constater que cette valeur de pente est en accord avec le modèle Diffusion-Limited Cluster Aggregation (DLCA) d'agrégation fractale de particules sphériques (Figure 7). Le modèle DLCA est un régime d'agrégation rapide dans lequel les répulsions entre particules sont suffisamment faibles pour qu'elles s'agrègent facilement ; il conduit à des agrégats fractals de densité fractale égale à 1,8. En revanche le modèle Reaction-Limited Cluster Aggregation (RLCA) est un régime d'agrégation lent dans lequel les répulsions électrostatiques sont assez importantes. Plusieurs collisions entre particules sont dès lors nécessaires afin d'observer leur agrégation et les agrégats formés sont plus denses et présentent une dimension fractale de 2,1 [3]–[5].

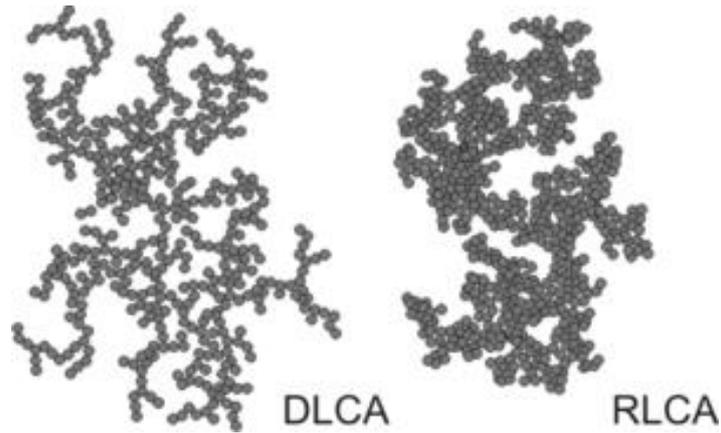


Figure 7 : Modèles d'agrégation de particules sphériques

La courbe expérimentale obtenue pour les nanoparticules seules peut être modélisée en utilisant un modèle de facteur de forme de sphères polydisperses avec un peu d'agrégation.

La Figure 8 présente l'ajustement de la courbe expérimentale par le modèle LogNormalSphères (nanoparticules de forme sphérique avec une répartition de taille log-normale). Nous avons les paramètres suivants :  $\phi$  qui est la fraction volumique en NP dans le flocc,  $\sigma$  qui est le paramètre de polydispersité et R le rayon des NP.

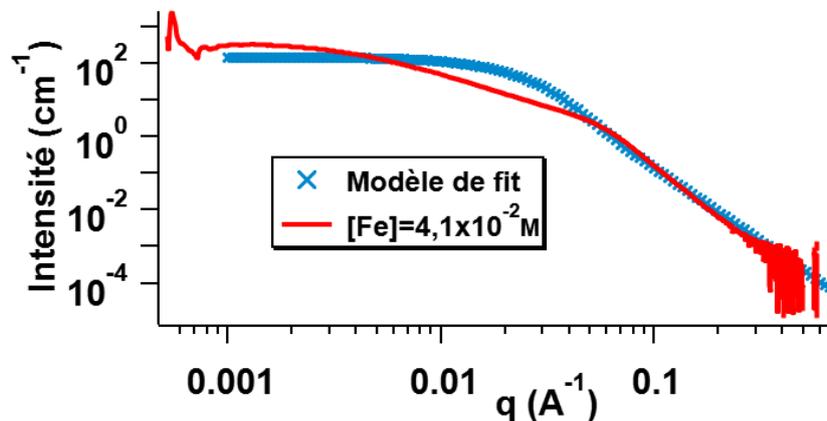


Figure 8 : Ajustement de la courbe expérimentale par le modèle

La Figure 9 décrit le facteur de forme correspondant pour des nanoparticules non agrégées. Les données correspondant à ce facteur de forme sont présentées dans le Tableau 1

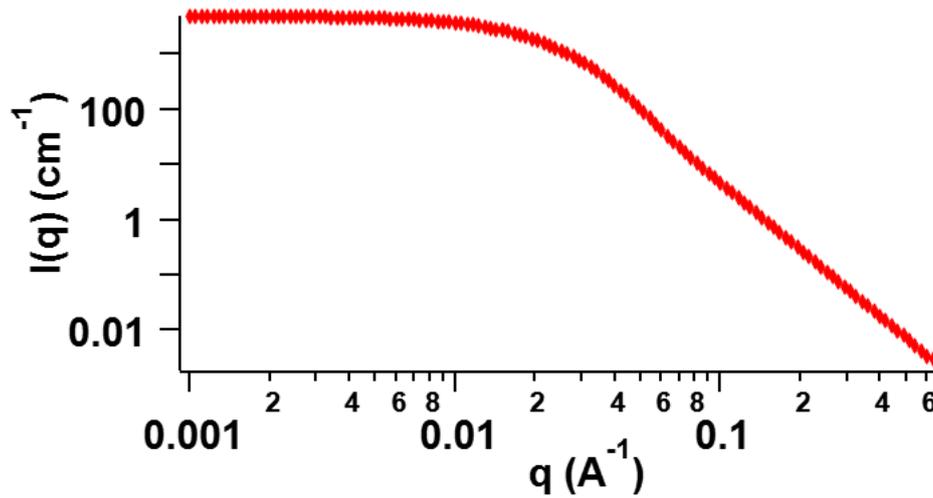


Figure 9 : Facteur de forme  $P(q)$  des NP

Tableau 1 : Paramètres du modèle LogNormalSphères

Rayon des NP (Å)	51
$\sigma$	0,35
SLD (Scattering Length Diffusion) NP (Å <sup>-2</sup> )	$4,1 \times 10^{-5}$
SLD Solvant (Å <sup>-2</sup> )	$9,4 \times 10^{-6}$

Nous pouvons noter que les valeurs de rayon et de paramètre  $\sigma$  obtenues pour les NP correspondent approximativement à ce que nous avons obtenu par d'autres techniques comme la MET et la magnétométrie (cf. chapitre III).

### B. Diffusion des rayons X aux petits angles des systèmes préparés avec des quantités croissantes de NP.

La Figure 10 présente l'évolution avec la quantité de nanoparticules des courbes de diffusion de rayons X aux petits angles des floccs décantés sous gravité obtenus à partir de la fraction de NP D10 et des plaquettes d'argile T500 pour une concentration en argile fixée à 1,5 g/L.

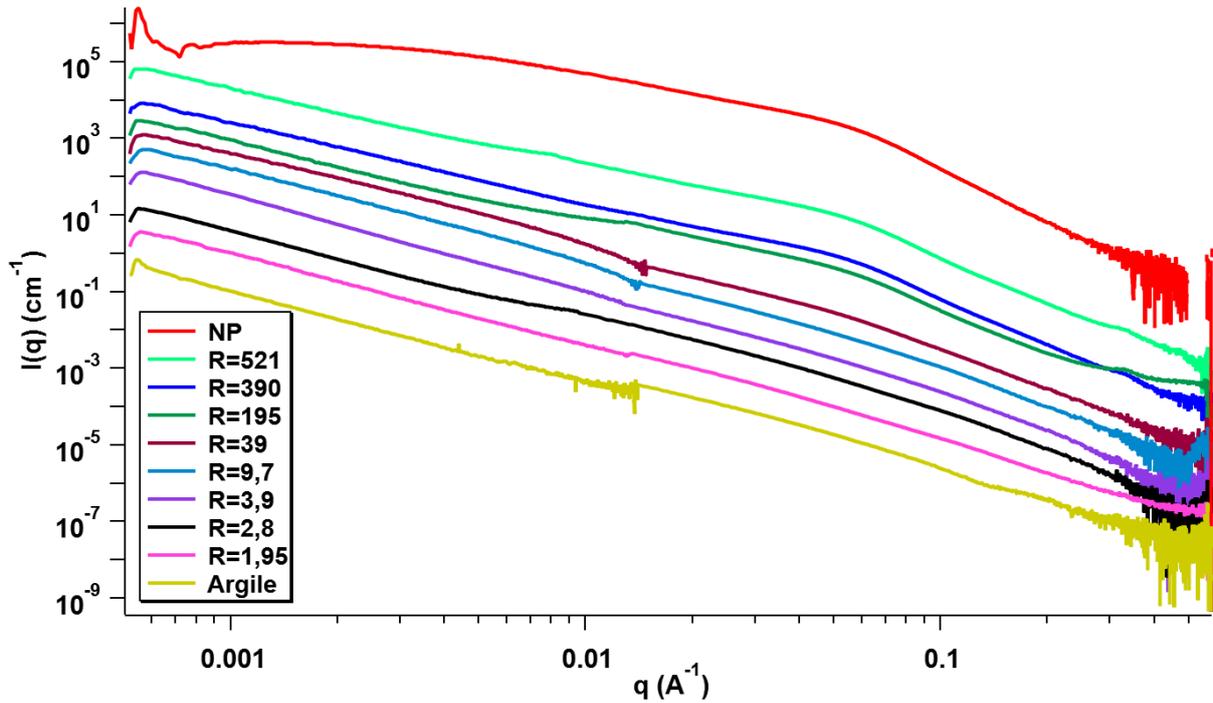


Figure 10 : Evolution de l'intensité diffusée pour différentes valeurs de R

Une évolution nette peut être observée entre les deux courbes extrêmes représentant l'argile seule et les nanoparticules seules. A partir de R=39, l'ajout de nanoparticules fait apparaître pour les grandes valeurs de q un comportement en  $q^{-4}$  correspondant à la loi de Porod, alors que la pente aux faibles valeurs de q tend vers 1,8. Pour plus de lisibilité, l'évolution des valeurs de pentes en fonction de R est présentée dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Evolution des valeurs des pentes en fonction de R

R	Haut q	Bas q
521	3,77	1,8
390	3,8	1,95
195	4	2,09
39	3,4	2,1
9,77	3,2	2,3
3,9	3,2	2,3
2,8	3,1	2,3
1,95	2,8	2,3

Une transition semble effectivement se produire pour des valeurs de R autour de 39 puisque pour les valeurs supérieures, les pentes à grand et bas q sont proches respectivement de 4,0 et de 1,8, tandis qu'à R>39 la valeur à bas q tend vers 2,3 et celle à grand q diminue et pourrait également se rapprocher de cette valeur.

Par ailleurs, pour les valeurs élevées de R, on peut observer sur les courbes la présence de modulations qui pourraient être interprétées comme correspondant à un facteur de structure au sein des floccs. L'existence de telles modulations est illustrée sur la Figure 11 qui présente la courbe de diffusion de l'échantillon R=195.

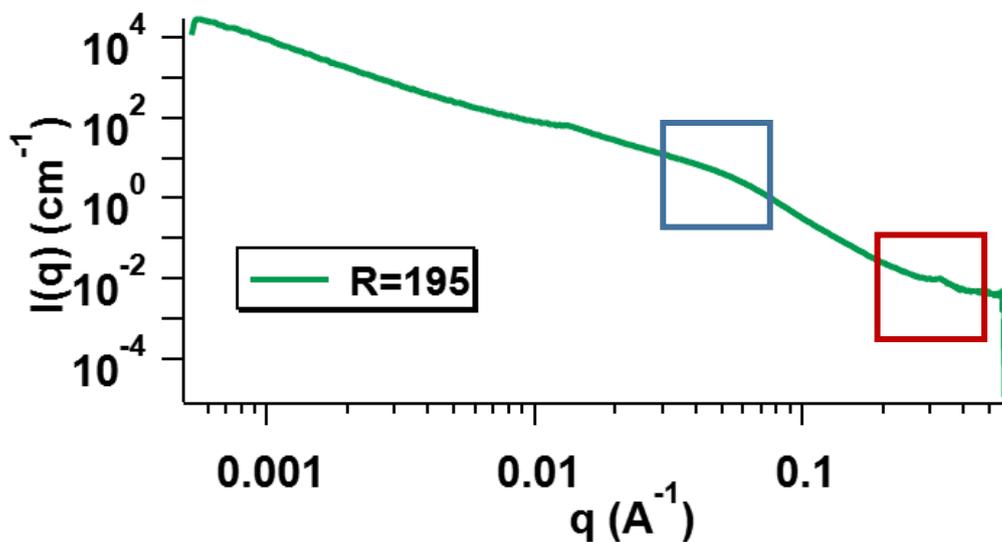


Figure 11 : Courbe de diffusion à R= 195

Une première modulation relativement fine est observée à grand q autour de  $0,2 \text{ \AA}^{-1}$  et une seconde modulation plus molle semble présente autour de  $q = 0,07 \text{ \AA}^{-1}$ . Les distances correspondantes peuvent être calculées comme suit :

$$d = \frac{2\pi}{q_{max}}$$

Équation IV.2

Avec  $q_{max}$  la position du maximum du pic.

Pour définir de manière plus précise la position en q de ces modulations, nous avons tenté d'obtenir les facteurs de structure  $S(q)$  en divisant chacune des courbes par le facteur de forme des nanoparticules (Figure 9), déduit de l'analyse de la suspension de nanoparticules

seules. Cette analyse reste un peu grossière dans la mesure où le facteur de forme de l'argile n'est pas pris en compte dans ce calcul. A titre d'exemple, la Figure 12 montre le facteur  $S(q)$  pour un échantillon à  $R = 195$

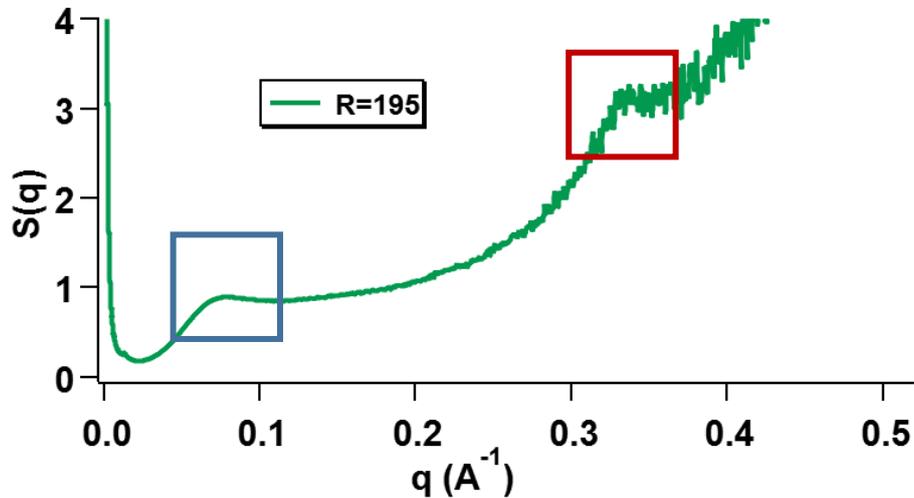


Figure 12 : Facteur de structure  $S(q)$  d'un flocc à  $R=195$

Deux pics sont observés : Le pic à grand  $q$  correspond à une distance d'environ 18.5 Å et celui à bas  $q$  à une distance d'environ 90 Å. L'application de ce traitement pour différentes valeurs de  $R$  est présentée sur la Figure 13. Des résultats exploitables ne peuvent être obtenus que pour des quantités importantes de NP dans les floccs. Ceci est lié au fait que pour de faibles valeurs de  $R$ , l'intensité diffusée est faible et les résultats obtenus sont extrêmement bruités. Il apparaît toutefois que pour des valeurs de  $R \geq 195$ , deux pics peuvent être observés sur le facteur de structure en accord avec les modulations précédemment décrites.

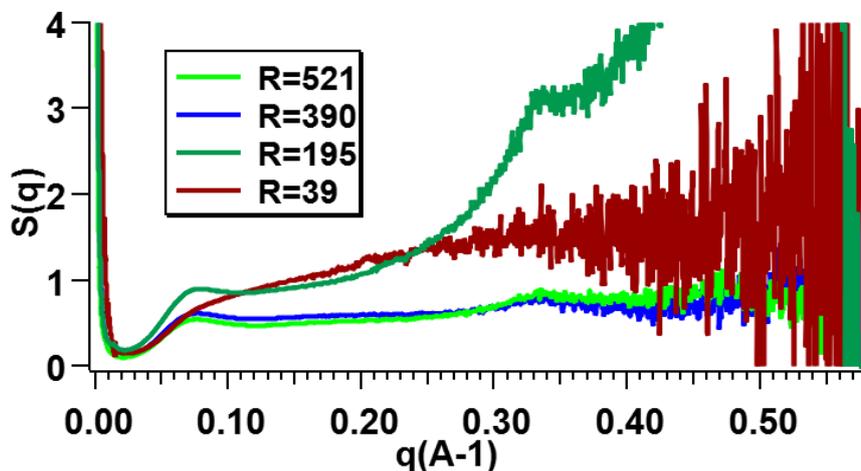


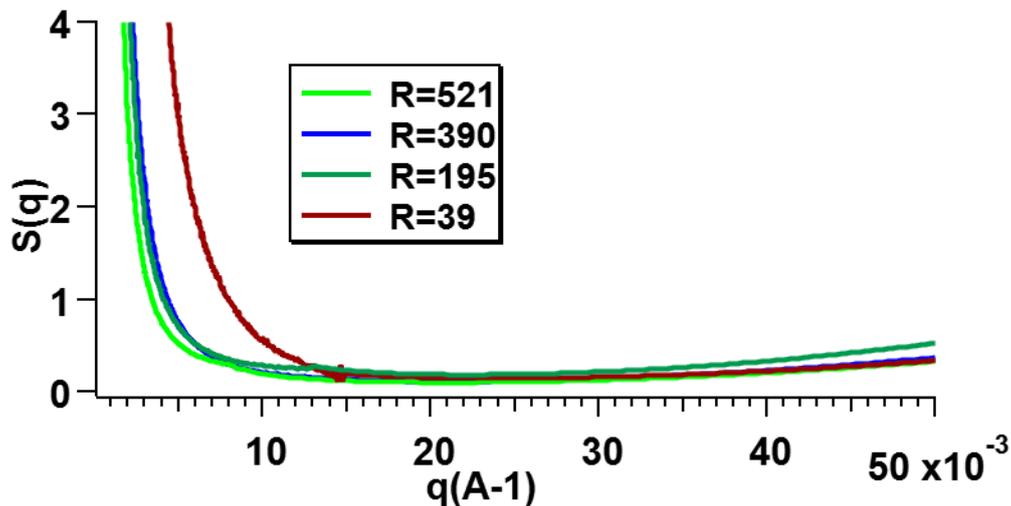
Figure 13 : Facteur de structure des floccs

Le Tableau 3 présente les distances correspondant à ces deux pics pour l'ensemble des échantillons traités dans cette figure.

**Tableau 3 : Pic de corrélation et distance interlamellaire des échantillons**

R	521	390	195	39	9,77	3,9	2,8	1,95
Pic dans "S(q)" (oui/non)	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Non	Non	Non
Distance 1 (Å)	98,3	92,2	89,6					
Distance 2 (Å)	18,7	18,5	18,6					

La petite distance autour de 18Å pourrait être attribuée à un empilement de plaquettes d'argile séparées par 3 couches d'eau dans l'espace interfoliaire [6]. Son existence est difficile à interpréter. La plus grande distance varie entre 80 et 100Å (soit entre 8 et 10 nm) et peut être attribuée à un empilement de plaquettes séparées par des nanoparticules. Le fait que l'intensité de ce pic augmente avec R plaide en faveur de cette hypothèse. Par ailleurs, la Figure 14 présente un agrandissement de S(q) pour les faibles valeurs de q.



**Figure 14 : Facteur de structures à bas q**

Dans cette gamme de q, le signal est principalement dû à l'argile. Une augmentation significative de S(q) est observée à bas q ce qui montre l'existence d'interactions attractives entre les plaquettes d'argile.

Les rapports  $R$  supérieurs à 150 correspondent à des valeurs de  $R$  supérieurs au point isoélectrique déterminé dans le chapitre III. Compte-tenu de ce paramètre, il semble que l'ajout de NP, après avoir atteint ce point isoélectrique, fait que la structure des floccs pourrait être vue comme des empilements lâches de plaquettes d'argile intercalées par des nanoparticules (tels que mis en évidence par le pic de  $S(q)$  autour de  $5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ ). Ces entités apparaissent organisées en agrégats dont la signature en diffusion mène à une pente de 1,8. Cette valeur pourrait être interprétée comme la signature d'un mode d'agrégation de type DLCA, mais la gamme de taille sur laquelle cette pente est observée est de l'ordre de la taille des plaquettes de beidellite, ce qui doit conduire à modérer cette interprétation.

### C. Influence de la quantité initiale d'argile.

Outre la concentration en argile de 1.5 g/l utilisée dans la partie précédente, deux autres concentrations en argile ont été utilisées : 0,15 g/L et 7,5 g/L.

Une illustration de l'influence de la concentration en argile est présentée sur les Figure 15 et Figure 16, dans le cas d'une valeur fixe de  $R$  égale à 521.

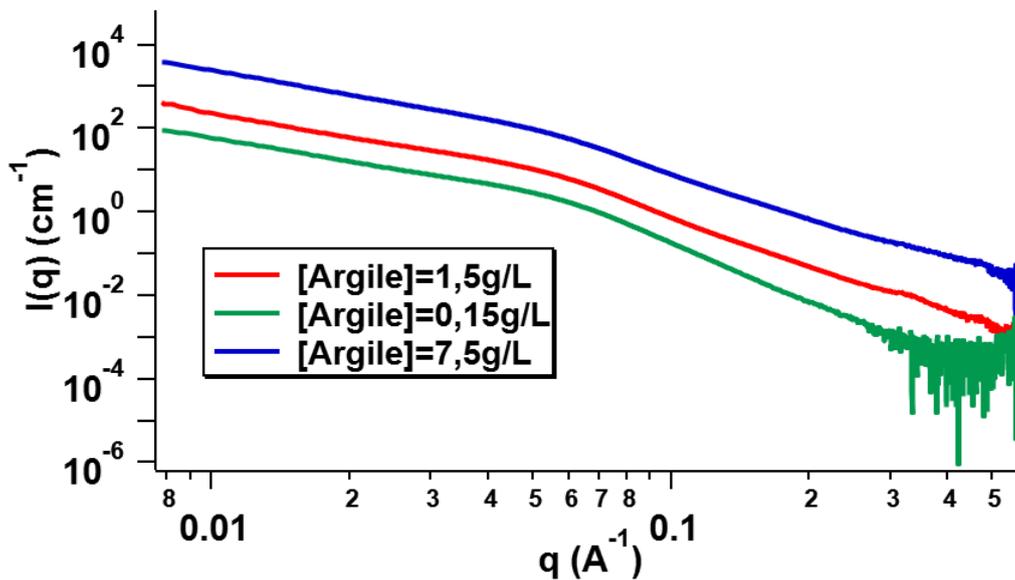


Figure 15 : Courbes de diffusion pour trois concentrations en argile à  $R=521$

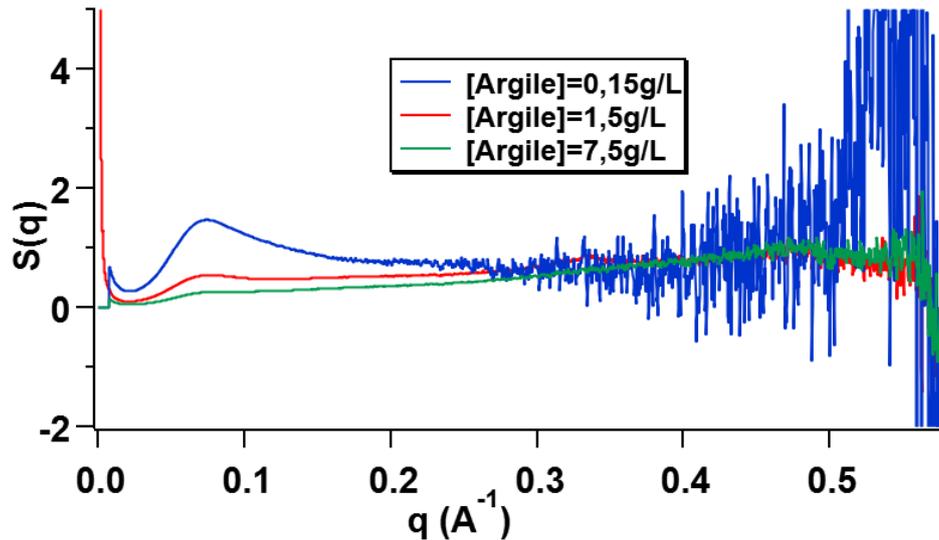


Figure 16 : Facteur de structure  $S(q)$  des floccs à trois concentrations d'argile à  $R=521$

Les courbes obtenues semblent dépendre de façon marginale de la concentration en argile. Nous observons principalement une translation des intensités diffusées en accord avec les quantités de matière croissantes. Le pic de corrélation situé aux alentours de  $q=6 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  est présent pour tous les systèmes. En revanche, le pic à grand  $q$  n'est observé que dans le cas de la concentration de 1,5 g/L ce qui confirme la difficulté d'attribution de ce pic à un arrangement structural.

#### D. Influence du mode de décantation

La Figure 17 présente pour le même cas que ci-dessus ( $C_{\text{argile}} = 1,5 \text{ g/L}$ ,  $R = 521$ ) les courbes de diffusion des rayons X obtenues sur des floccs décantés soit sous gravité, soit sous un gradient de champ magnétique. Aux échelles sondées par la diffusion des rayons X aux petits angles, il apparaît que la structure des floccs n'est pas affectée par le type de décantation. On peut simplement noter que la courbe correspondant à l'utilisation du champ magnétique est située à des intensités absolues plus élevées, ce qui révèle une fraction volumique en matériaux légèrement supérieure. En effet, nous avons démontré dans le chapitre III que la décantation sous le gradient du champ magnétique donnait des floccs beaucoup plus compacts que ceux décantés sous gravité. Cela peut donc expliquer le fait que la fraction volumique en matériaux soit légèrement plus importante dans le premier cas que dans le second : la quantité d'argile et de NP dans le flocc semble plus importante.

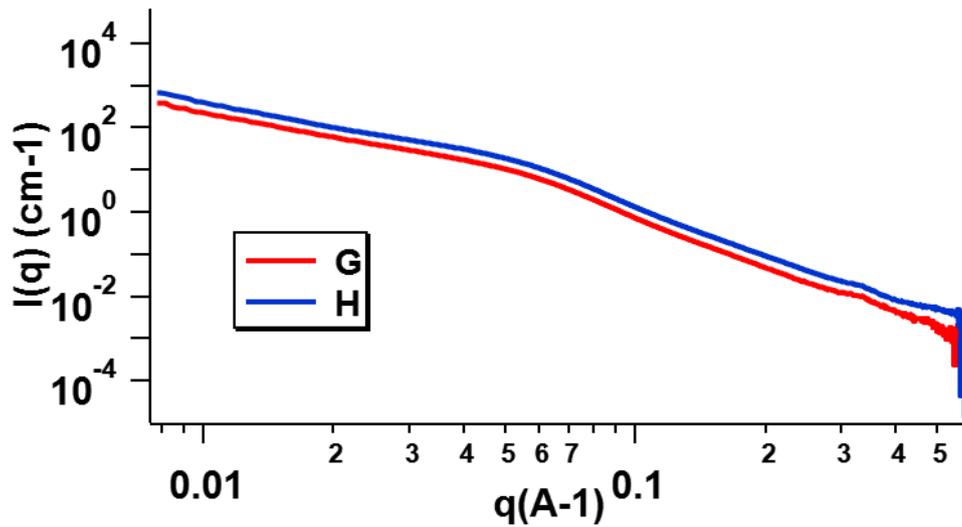


Figure 17 : Courbes de diffusion pour les deux modes de décantation (Gravité et Gradient de champ magnétique)

### E. Cinétique de formation des floccs

De façon à obtenir des informations sur la cinétique de formation des floccs, des expériences en utilisant un dispositif de type Stopped-flow ont été effectuées. (Figure 18).

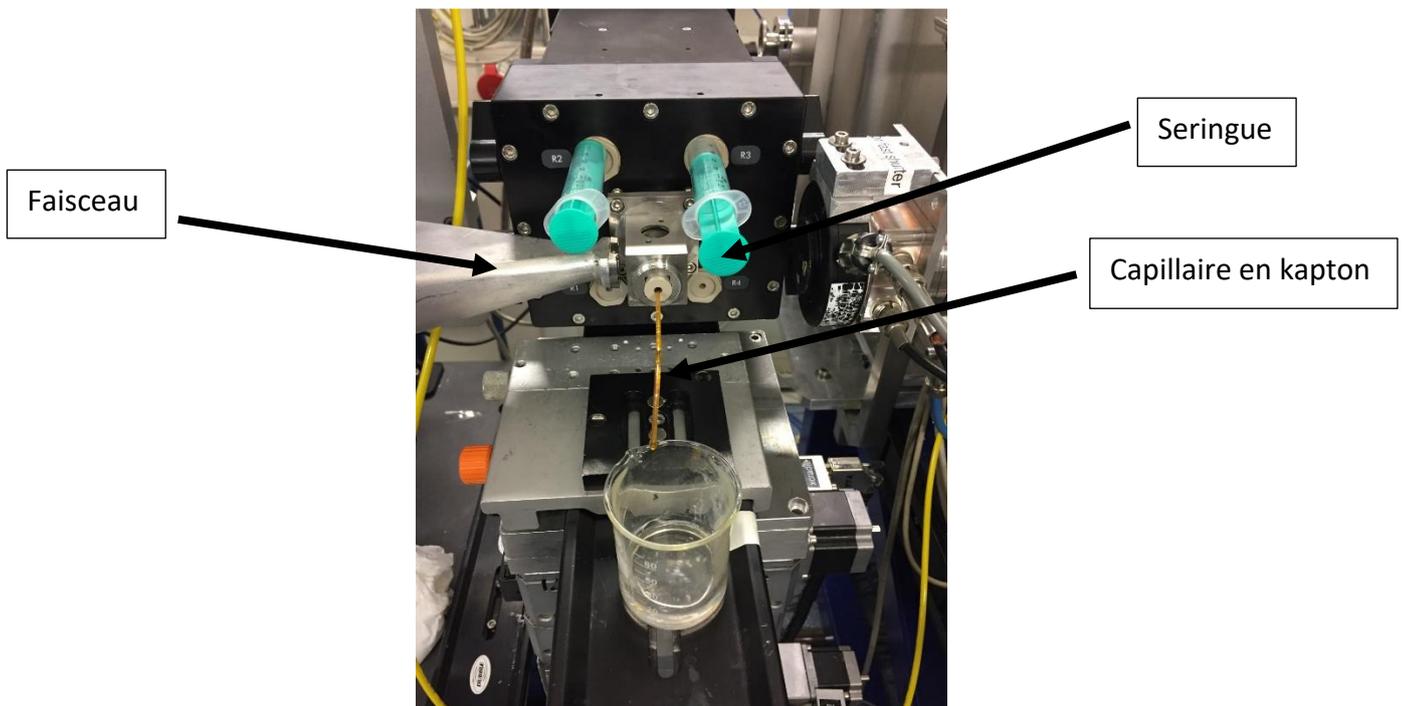


Figure 18 : Dispositif stopped-flow

Dans ce dispositif, les deux suspensions à mélanger sont placées dans des seringues visibles sur l'image et les suspensions sont injectées simultanément dans le capillaire en kapton

(orange). Des images de l'intensité diffusée sont alors effectuées avec des pas de temps inférieurs à la seconde afin d'étudier l'évolution temporelle du système.

Pour des valeurs de R élevées ( $\geq 39$ ), la formation des floccs apparaît extrêmement rapide puisque les courbes obtenues sont toutes équivalentes. Pour cette raison, nous avons donc choisi de nous concentrer sur une quantité de NP plus faible ( $R=9,7$ ). La figure 19 regroupe l'évolution des courbes de diffusion pour différents temps de floculation.

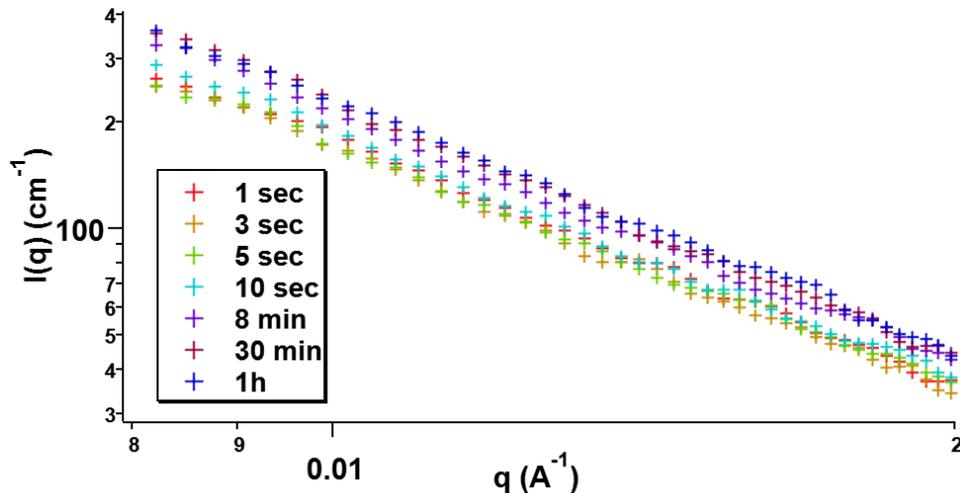


Figure 19 : Evolution de la pente à petit q au cours du temps

Les différences obtenues restent assez faibles et les évolutions sont limitées aux quelques premières minutes. Dans tous les cas, la cinétique d'agrégation est donc extrêmement rapide, ce que l'on peut attribuer au fait que les deux entités du système sont chargées avec des charges opposées.

L'analyse des courbes de diffusion des rayons X aux petits angles procure donc des informations importantes sur la structure des floccs. Le paramètre principal contrôlant la structure des floccs est le rapport R entre le nombre de NP et de plaquettes d'argile. Pour des valeurs élevées de R, le système qui se structure très rapidement, semble formé par des empilements lâches NP/argiles organisés en agrégats fractals qui donnent une signature avec une pente de 1,8 à bas q. Nous avons moins d'information sur ce qui se passe à plus basse valeur de R, mais nous pouvons remarquer que la courbe de diffusion se rapproche davantage de ce qui est obtenu pour la suspension d'argile initiale. Ces résultats sont relativement indépendants de la concentration en argile (en tout cas pour des R élevés) et du mode de décantation des floccs.

Toutefois, comme montré, la présence de deux composants dont les contributions au signal de diffusion sont importantes rend l'analyse complexe et imparfaite. Pour cette raison, nous nous sommes tournés vers l'utilisation conjointe de la diffusion des neutrons aux petits angles. Comme expliqué dans le chapitre II, grâce à cette technique, il est possible d'éteindre sélectivement la contribution des argiles, ce qui permet d'observer un signal de diffusion correspondant aux NP au sein des agrégats.

## IV.5. Diffusion des neutrons aux petits angles

### IV.5.1. Introduction

Comme expliqué dans le chapitre II, la différence de contraste qui existe entre un solvant et les particules se définit par la différence entre leurs densités de longueur de diffusion. En préparant les échantillons dans un mélange D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O dans les proportions adéquates, on peut faire en sorte d'ajuster la densité de longueur de diffusion du solvant avec l'un des deux composants ici les argiles.

Cousin *et al.* [7] ont travaillé sur des mélanges à base de laponite et de maghémite, et ont utilisé un mélange D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O à 65/35. La laponite est une argile de synthèse de type TOT qui appartient à la famille des smectites comme la Beidellite [8]. On peut donc penser que l'extinction du signal de la beidellite sera possible pour un mélange de composition proche de celui utilisé pour éteindre la laponite. Nous avons donc préparé plusieurs mélanges D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O que nous avons analysé par diffusion des neutrons aux petits angles. Les résultats reportés sur la Figure 20 montrent qu'il est possible d'éteindre complètement le signal des argiles pour un mélange D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O fixé à 60/40.

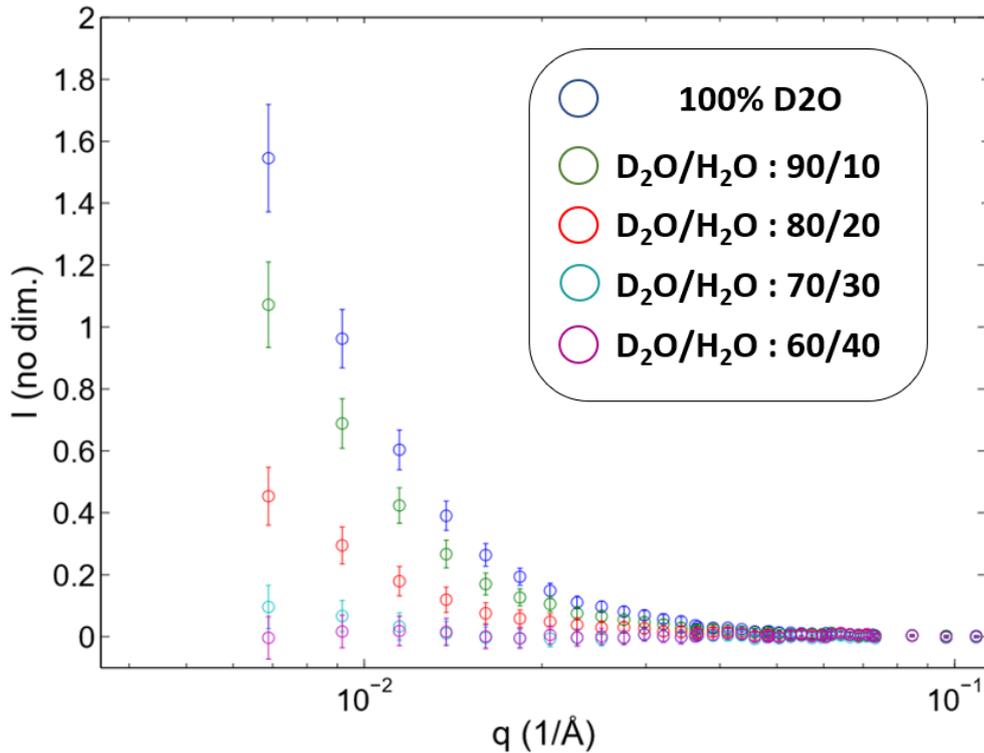


Figure 20 Extinction du signal de la beidellite

#### IV.5.2. Etude des courbes de diffusion

A partir de ce résultat, toutes les suspensions étudiées ont été préparées dans un mélange D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O fixé à 60/40.

##### A. Variation de la quantité de NP

La Figure 21 montre l'évolution du signal de diffusion de floccs obtenus avec une concentration en argile de 1,5 g/L pour différentes valeurs de R.

Les flux de neutrons étant beaucoup plus faibles que les flux de rayons X, les signaux obtenus en SANS sont plus bruités que ceux obtenus en SAXS. Pour cette raison, les courbes seront analysées en termes de forme, de pente et de présence ou non de modulations, mais aucun traitement en terme de facteur de structure ne sera réalisé.

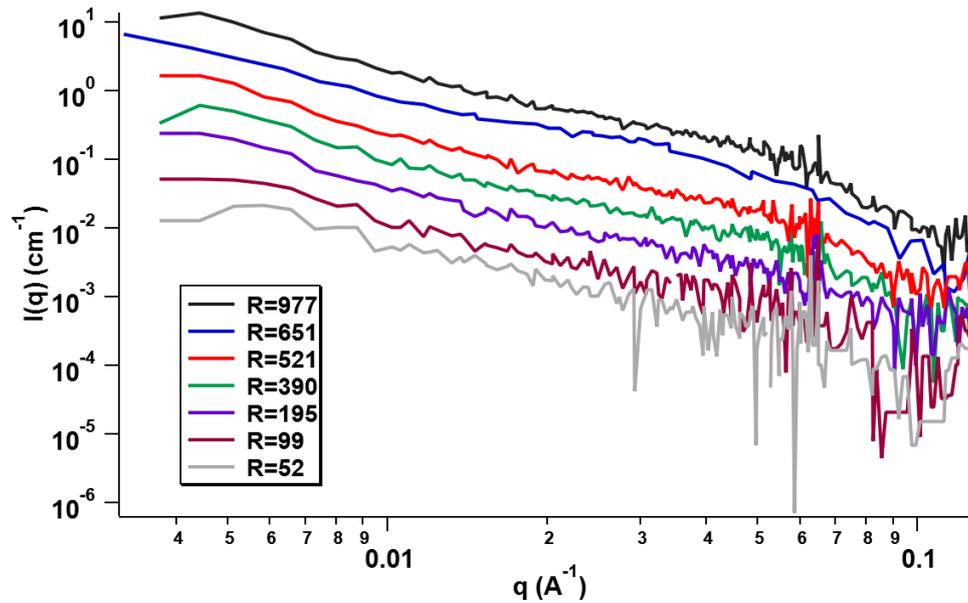


Figure 21 : Courbe de diffusion des neutrons aux petits angles pour différentes quantités de NP

Avec l'augmentation de R, les courbes à grands q laissent apparaître une évolution en  $q^{-4}$  correspondant au Porod des nanoparticules. Par ailleurs, la pente à bas q varie entre 1,7 et 1,8, ce qui confirme les résultats de SAXS et suggère que ces pentes pourraient être attribuées à une dimension fractale d'agrégats.

### B. Variation de la concentration en argile

De la même manière que pour le SAXS, nous avons tracé les courbes de diffusion obtenues en SANS pour les trois concentrations en argile étudiées afin d'évaluer l'influence de ce paramètre sur la structure (Figure 22) pour un R=521.

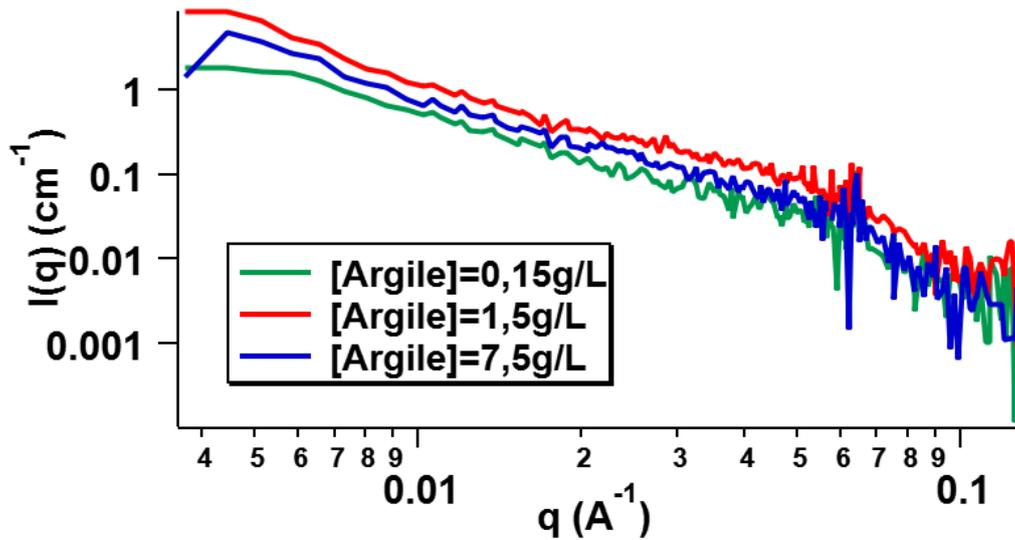


Figure 22 : Courbes de diffusion des trois concentrations en argile à R=521

Comme observé en SAXS, la concentration initiale en argile a peu d'influence sur l'allure des courbes et les faibles différences en intensité absolue ne sont sans doute pas réellement significatives.

### C. Décantation sous un gradient de champ magnétique

Pour une étude complète, nous avons également tracé l'évolution des intensités diffusées en fonction du vecteur de diffusion pour deux échantillons, l'un décanté sous gravité et l'autre décanté sous le gradient de champ magnétique (Figure 23) à R=521

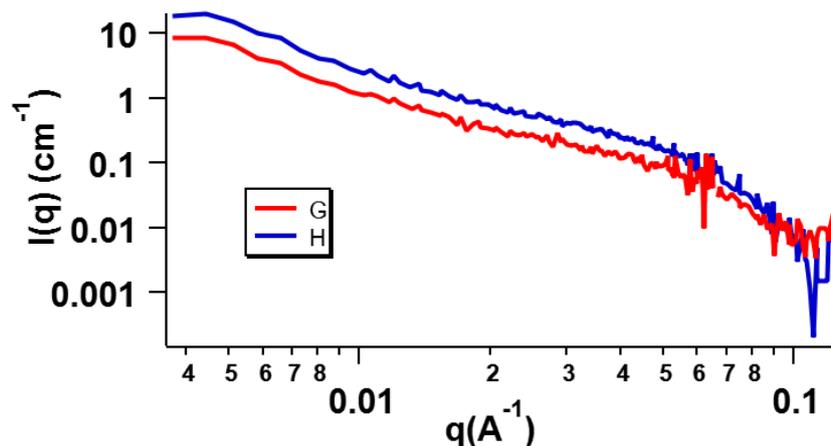


Figure 23 : Influence du mode de décantation sous les courbes de diffusion

En termes de forme de courbe, l'utilisation d'un champ magnétique lors de la décantation semble n'avoir que peu d'influence sur les intensités diffusées. En revanche, l'intensité

diffusée par les floccs décantés sous champ est plus élevée que celle obtenue pour les floccs décantés sous gravité. Les floccs obtenus sous champ apparaissent donc à plus forte fraction volumique en accord avec les résultats obtenus par SAXS et dans le chapitre III.

## D. Conclusion

En conclusion, les résultats obtenus en diffusion des neutrons aux petits angles nous permettent de confirmer et de préciser les résultats obtenus en diffusion des rayons X aux petits angles. Grâce à l'extinction de la contribution de l'argile au sein des floccs, la structure fractale des floccs avec une dimension fractale de 1,8 semble être confirmée. Toutefois, les tailles explorées restent très inférieures au micron et il est particulièrement intéressant d'étendre cette gamme de taille vers les plus grandes échelles. La partie suivante détaille l'utilisation de la microscopie optique pour atteindre cet objectif.

## IV.6. Imagerie optique

### IV.6.1. Introduction

Comme montré par Brisard *et al.* [9], il est possible à partir d'une image de transmission des rayons X de remonter à une courbe de diffusion des rayons X aux petits angles. Le même traitement peut être appliqué à des images de transmission des neutrons [10]. Nous nous proposons ici d'appliquer un traitement similaire à des images de microscopie optique en suivant le schéma de principe présenté sur la Figure 24.

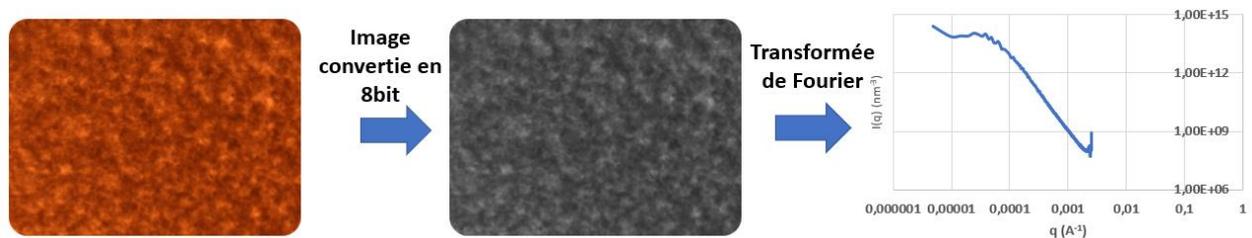


Figure 24 : Traitement des images de microscopie optique

L'image optique est dans un premier temps transformée en image 8bit. A la suite de cela, cette image va subir une Transformée de Fourier. La courbe de diffusion obtenue est tracée entre  $q_{\max}$  qui est  $2\pi/\text{taille du pixel}$  et  $q_{\min}$  qui est  $2\pi/\text{taille de l'image}$ . La gamme de  $q$  accessible est ainsi située à des valeurs beaucoup plus faibles que celle explorée par SAXS et SANS.

## IV.6.2. Analyse des courbes de diffusion

### A. Variation de la quantité de NP

Le premier élément auquel nous nous intéressons ici est l'influence de la quantité de NP sur la structure des floccs. Pour cela, plusieurs clichés en microscopie optique des floccs décantés sous gravité à différentes valeurs de R ont été obtenus et traités.

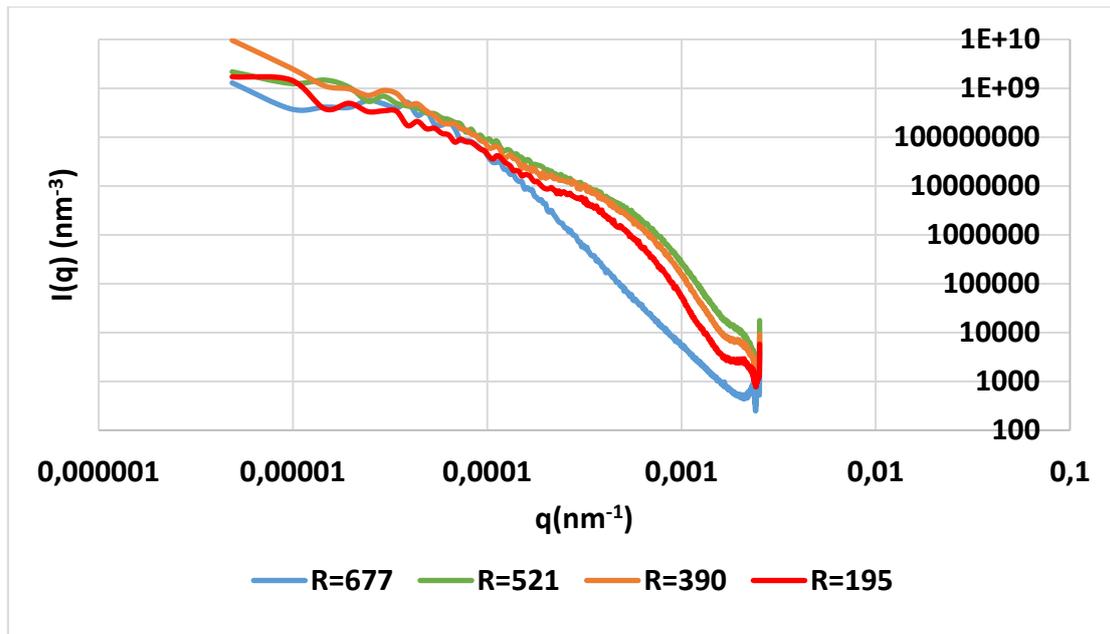


Figure 25 : Courbes de diffusion issues des images de microscopie optique

Il est important de noter que ces échantillons sont les floccs analysés à l'état brut. Nous avons également effectué des analyses d'images de floccs dilués en espérant observer la taille du flocc élémentaire. Cependant, nous n'avons observé aucune différence entre floccs concentrés et floccs dilués.

Les courbes présentées sur la Figure 25 laissent apparaître deux pentes. Pour de faibles valeurs de  $q$ , l'intensité diffusée varie en  $q^{-2}$ , alors qu'à grand  $q$ , une évolution en  $q^{-4}$  peut être observée. La pente à bas  $q$  peut être interprétée comme la signature de la dimension fractale d'agrégats alors que la pente à grand  $q$  représente le Porod d'objets dont la taille est de l'ordre de la position du crossover entre les deux régimes soit environ  $10 \mu\text{m}$ . On observe également sur ces courbes un pic de corrélation correspondant à une distance d'environ  $3 \mu\text{m}$  qui pourrait faire penser à l'existence de sous-unités structurales au sein des floccs.

Malheureusement, cette technique ne nous permet pas d'analyser des floccs obtenus pour des valeurs plus faibles de R. En effet, dans ce cas l'image devient trop homogène et les contrastes sont insuffisants pour extraire une courbe de diffusion de l'image.

## B. Décantation sous gradient de champ magnétique

Nous nous intéressons à présent à l'influence de la décantation sous le gradient de champ magnétique. Pour cela, nous avons choisi de travailler à R fixe égal à 390.

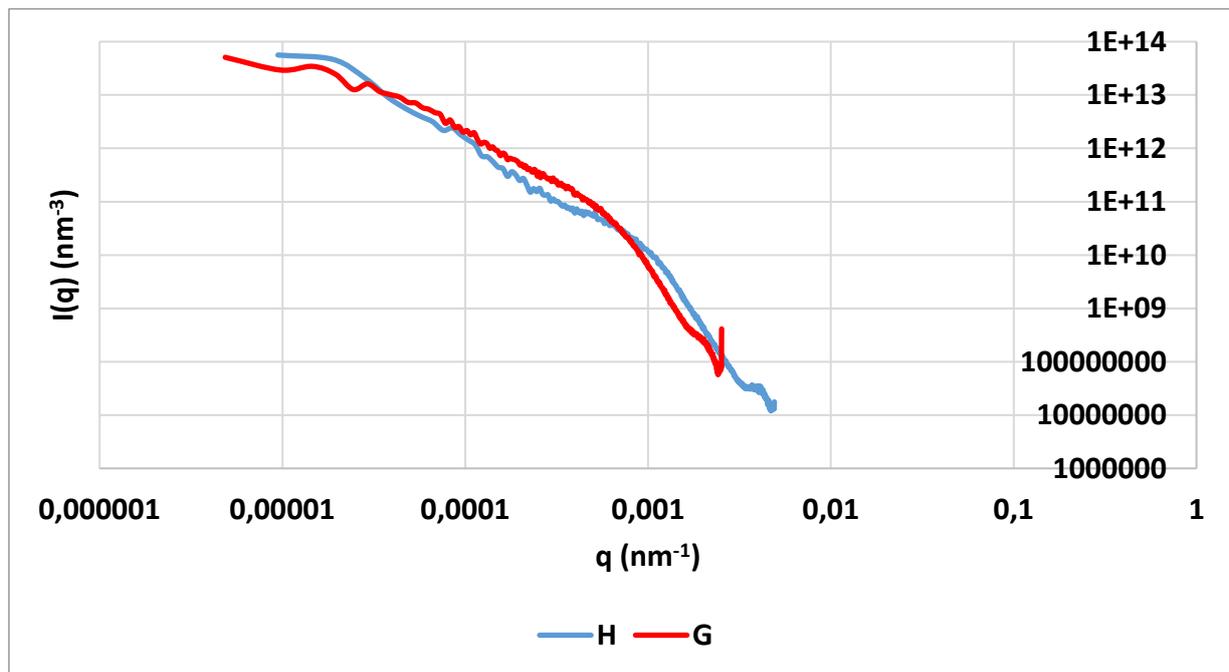
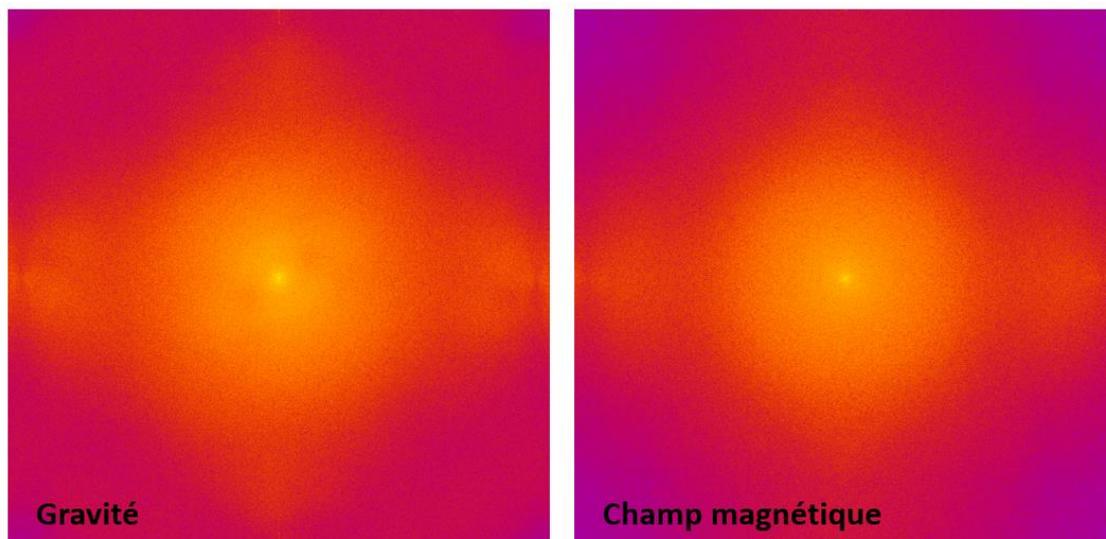


Figure 26 : Influence du gradient de champ magnétique sur la courbe de diffusion

Un léger décalage entre la courbe de diffusion qui correspond à l'échantillon décanté sous gravité et celle de l'échantillon décanté sous le gradient de champ magnétique peut être observé. Ce décalage est dû au fait que l'image de l'échantillon décanté sous le gradient de champ magnétique a été prise avec un grossissement plus important que celle de l'échantillon décanté sous gravité. L'allure générale des courbes est la même quel que soit le mode de décantation. On peut toutefois noter un léger décalage vers les grands q de la fin de la zone de Porod des floccs obtenus sous champ. Ceci pourrait laisser penser que les unités sont un peu plus denses dans le cas de la décantation sous champ. Par ailleurs, les transformées de Fourier 2D de ces deux images révèlent quelques différences entre les deux systèmes (Figure 27). En effet, l'image correspondant au floc obtenu sous gravité semble révéler une légère anisotropie qui n'est pas présente sur l'image du floc décanté sous

champ. Même s'il est difficile d'expliquer cette différence, cette observation prouve que la décantation sous champ ne crée pas de forte anisotropie dans la structure des floccs, du moins aux échelles sondées par la microscopie optique. Ce résultat nous permet de confirmer le fait que la structure du flocc ne diffère pas lorsque nous changeons le mode de décantation. Entre autres, l'orientation des floccs par rapport au gradient de champ magnétique ne change pas leurs structures. Cette information intéressante nous permet de confirmer les résultats obtenus en SAXS et en SANS, preuve encore une fois du caractère fractal des floccs. Le fait d'obtenir des volumes très différents de floccs sous champ et sous gravité (cf. chapitre III) ne signifie pas que la structure de ces floccs diffère.



*Figure 27 : Transformée de Fourier 2D des images de microscopie optique*

Pour finir, afin d'avoir une meilleure idée du caractère fractale des floccs, nous avons superposé les résultats obtenus en SAXS et en imagerie pour un rapport R=390 après décantation sous G.

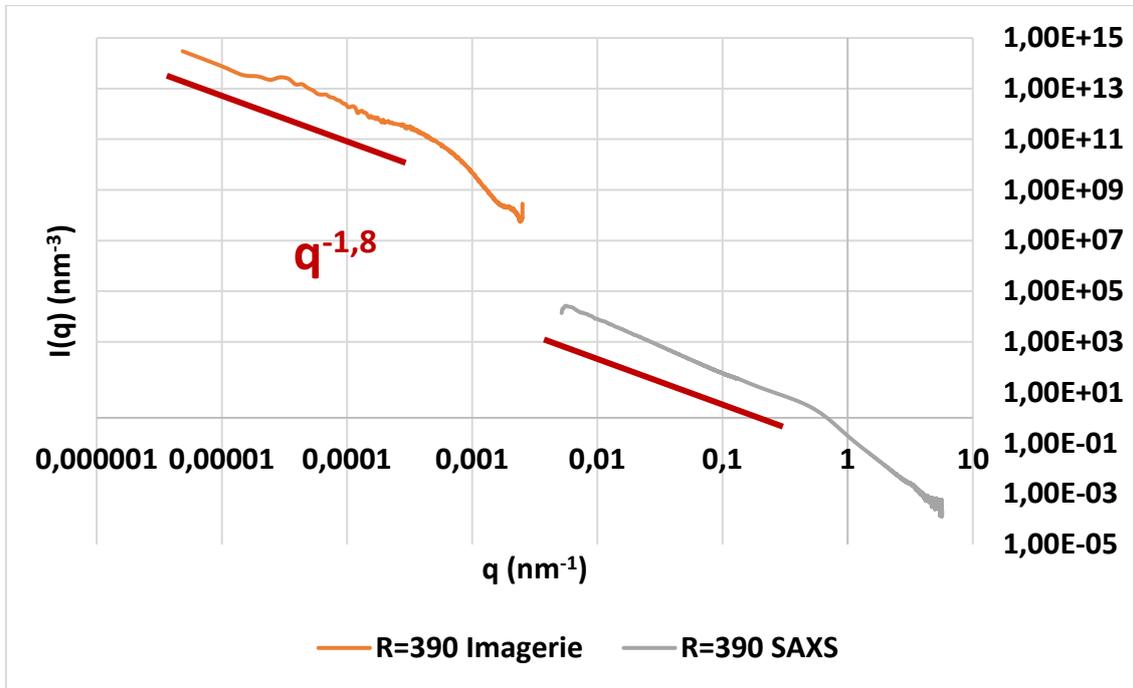


Figure 28 : Superposition des résultats de SAXS et d'imagerie pour R= 390 décanté sous G

La Figure 28 nous montre clairement ici que nous n'avons qu'une seule structure sur deux échelles différentes. Cela nous permet de confirmer la structure fractale de ces floccs. Cependant, ces résultats sont à prendre avec précaution car il nous manque une gamme d'échelle entre ces deux techniques de caractérisation. Cet intervalle de tailles pourrait être atteint grâce à la microscopie X (Scanning Transmission X-ray Microscopy (STXM)).

## IV.7. Conclusion

La combinaison de techniques expérimentales développées dans ce chapitre permet d'obtenir une image de la structure multi-échelle des floccs en particuliers pour les floccs obtenus en présence de quantités importantes de nanoparticules (valeurs élevées de R). Les floccs présentent une organisation fractale avec une dimension fractale de l'ordre de 1,8 à 2.

Comme les particules utilisées ne sont pas réellement sphériques, il est difficile d'assimiler cette valeur de dimension fractale à un mécanisme de floculation telle que la DLCA ou la RLCA. Cependant, les mesures cinétiques effectuées montrent que le phénomène de floculation est très rapide et nous pouvons donc penser qu'il est proche d'un mécanisme de

type DLCA. Par ailleurs, nous observons des interactions fortes entre NP et feuillets d'argile qui se manifestent par l'existence de modulations potentiellement attribuables à des feuillets d'argile "intercalés" par des nanoparticules. La cryo-MET nous montre que les NP se déposent de manière homogène à la surface des plaquettes et qu'il existe plusieurs modes d'empilement des plaquettes dont des empilements de type face-face : ces observations sont en accord avec les analyses de diffusion.

Il est plus difficile d'avoir une idée de la structure des floccs à faible valeur de R. On note cependant que les courbes SAXS se rapprochent de celle de la suspension d'argile initiale et qu'après séchage, le pic DRX correspondant à la distance interlamellaire entre plaquettes d'argile est conservé (contrairement à ce que montrent les DRX pour les floccs de R élevé). On peut donc considérer qu'à plus basse valeur de R, la structure des floccs est plus proche de celle d'une simple suspension d'argile beidellitique de 500 nm. Enfin, les techniques utilisées ne permettent pas de montrer une différence dans la structure des floccs en fonction du mode de décantation (H ou G) ou de la concentration totale en argile.

Les données obtenues dans ce chapitre concernent un système unique formé par des particules d'argile de taille moyenne de 500 nm et des nanoparticules de 10 nm de diamètre. Le chapitre suivant est dédié à l'influence de la taille et de la charge de surface des matériaux sur les processus de floculation-décantation.

## Bibliographie

- [1] E.-N. Paineau, « Transitions de phases dans les argiles: influence de la minéralogie et de la morphologie: comportement sous écoulement et sous champs », PhD Thesis, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2011.
- [2] A. M. Philippe *et al.*, « Rheo-SAXS investigation of shear-thinning behaviour of very anisometric repulsive disc-like clay suspensions », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 23, n° 19, p. 194112, 2011.
- [3] D. A. Weitz, J. S. Huang, M. Y. Lin, et J. Sung, « Limits of the fractal dimension for irreversible kinetic aggregation of gold colloids », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 54, n° 13, p. 1416, 1985.
- [4] M. Y. Lin, H. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein, et P. Meakin, « Universality in colloid aggregation », *Nature*, vol. 339, n° 6223, p. 360, 1989.
- [5] J.-Y. Bottero et B. Lartiges, « Séparation liquide/solide par coagulation-floculation : les coagulants-floculants, mécanismes d'agrégation, structure et densité des floccs. / Liquid/solid separation by coagulation-flocculation, coagulants-flocculants, flocc structure and density », *Sci. Géologiques Bull.*, vol. 46, n° 1, p. 163-174, 1993.
- [6] D. J. Cebula, R. K. Thomas, S. Middleton, R. H. Ottewill, et J. W. White, « Neutron diffraction from clay-water systems », *CLAYS CLAY Min. Clays Clay Min.*, vol. 27, n° 1, p. 39, 1979.
- [7] F. Cousin, V. Cabuil, et P. Levitz, « Magnetic colloidal particles as probes for the determination of the structure of laponite suspensions », *Langmuir*, vol. 18, n° 5, p. 1466–1473, 2002.
- [8] P. Mongondry, « Structure et comportement rhéologique des suspensions aqueuses de Laponite en présence de plusieurs additifs », p. 225.
- [9] S. Brisard, R-S. Chae, I. Bihannic, L. Michot, P. Guttman, J. Thieme, G. Schneider, P-JM. Monteiro, P. Levitz, « Morphological quantification of hierarchical geomaterials by X-ray nano-CT bridges the gap from nano to micro length scales », *Am. Mineral.*, vol. 97, n° 2-3, p. 480–483, 2012.
- [10] G. P. Odin, V. Rouchon, F. Ott, N. Malikova, P. Levitz, et L. J. Michot, « Neutron imaging investigation of fossil woods: non-destructive characterization of microstructure and detection of in situ changes as occurring in museum cabinets », *Foss. Rec.*, vol. 20, n° 1, p. 95–103, 2017.

# **Chapitre V**

**Effet de la variation de la  
taille et de la charge des  
matériaux de départ sur la  
floculation/décantation**

## Table des matières

V.1. Introduction .....	199
V.2. Effet de la taille des matériaux de départ.....	199
V.2.1. Présentation des nouveaux matériaux de départ .....	200
V.2.2. Effet du paramètre R (rapport NP/argile) sur le niveau de floculation .....	204
V.2.3. Effet de la taille des matériaux de départ sur les vitesses de décantation .....	213
V.2.4. Caractérisation macroscopique : Volume, charge et taille des floes.....	219
V.2.5. Conclusion .....	229
V.3. Effet de la charge de surface des NP .....	229
V.3.1. Matériaux de départ .....	230
V.3.2. Variation de la concentration en PDADMAC .....	232
V.3.3. Variation de la quantité de nanoparticules à concentration de PDADMAC fixée.....	235
V.4. Conclusion .....	244
Bibliographie .....	248

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Concentration en fer des nouvelles fractions de NP .....	200
Tableau 2 : Taille des nouvelles fractions de NP .....	201
Tableau 3 : Comparaison des 3 fractions de NP.....	209
Tableau 4 : Vraies valeurs des R équivalents .....	213
Tableau 5 : Valeurs de R pour lesquelles le point isoélectrique est atteint.....	220
Tableau 6 : Différentes concentration de PDADMAC utilisée lors de l'étude.....	233

## Liste des figures

Figure 1 : Fraction D30 .....	200
Figure 2 : Images MET de la fraction D30 (A) et de la fraction D7 (B) .....	201
Figure 3 : Courbes d'aimantation des nouvelles fractions D7 et D30.....	202
Figure 4 : Diffractogramme de la fraction D30 .....	203
Figure 5 : Analyse du surnageant pour la fraction D30.....	205
Figure 6 : Analyse des surnageants pour la fraction D7.....	207
Figure 7 : Comparaison des trois fractions de NP .....	208
Figure 8 : Analyse du surnageant de la fraction T200.....	210
Figure 9 : Photo d'un « floc limpide » obtenu pour les fractions argile T200/NP D10 à R=1,6 .....	211
Figure 10 : Comparaison des deux tailles de plaquettes d'argile .....	212
Figure 11 : Comparaison des vitesses de décantation en fonction de la taille des NP.....	214
Figure 12 : Exemples de décantation atypiques à R=2 (Fraction D30 à gauche, Fraction D7 à droite).....	215
Figure 13 : Calcul de la force de gravité et de la somme des forces de gravité et magnétique appliquées aux trois fractions .....	216
Figure 14 : Comparaison des vitesses de décantation pour différentes tailles de plaquettes d'argile.....	217
Figure 15 : Forces magnétique et de gravité appliquées aux deux tailles de plaquettes d'argile .....	218
Figure 16 : Evolution du potentiel $\zeta$ en fonction de R pour les trois tailles de NP.....	219

Figure 17 : Evolution du potentiel $\zeta$ en fonction de R pour deux tailles de plaquettes d'argile .....	221
Figure 18 : Evolution des volumes des floccs obtenus pour la fraction D30.....	222
Figure 19 : Evolution des volumes des floccs obtenus pour la fraction D7 .....	224
Figure 20 : Comparaison des volumes des floccs obtenus pour les trois fractions de NP .....	225
Figure 21 : Comparaison des volumes des floccs obtenus pour les deux tailles de plaquettes d'argile.....	226
Figure 22 : Comparaison des tailles de floccs obtenus pour les trois fractions de NP (fractions D7, D10, D30) .....	227
Figure 23 : Comparaison des tailles de floccs obtenus pour les deux tailles de plaquettes d'argile.....	228
Figure 24 : Mélange ferrofluide citraté/Argile .....	231
Figure 25 : Anion citraté (A) - Stabilité des NP magnétiques de maghémite citratées (B)....	231
Figure 26 : Structure du PDADMAC.....	232
Figure 27 : Résultat des analyses de surnageant de la fraction citratée à concentration de PDADMAC fixée .....	233
Figure 28 : Evolution du potentiel $\zeta$ en fonction de la concentration en PDADMAC .....	234
Figure 29 : Résultats de l'analyse de surnageant des NP citratées.....	236
Figure 30 : Comparaison de la floculation/décantation pour les deux types de NP(nues et citratées).....	239
Figure 31 : Comparaison des vitesses de décantation des deux types de NP .....	240
Figure 32 : Comparaison des volumes des floccs en fonction de l'utilisation des deux types de NP .....	242
Figure 33 : Comparaison des tailles de floccs pour les deux types de NP .....	243

## **V.1. Introduction**

Nous nous sommes efforcés dans les deux chapitres précédents de comprendre le fonctionnement du système modèle étudié constitué de NP de maghémite de 10 nm (fraction D10) et de plaquettes d'argile de 500 nm (fraction T500). Cette étude a été menée d'un point de vue des conditions physicochimiques permettant la floculation, des vitesses de décantation, des volumes et tailles des floccs mais également au niveau de leurs structures microscopiques.

Jusqu'à maintenant, les principaux paramètres étudiés étaient les concentrations en argile et NP. Nous avons pensé qu'il serait intéressant de modifier la taille des matériaux de départ ou encore leur charge de surface

Pour cela, nous avons choisi de travailler avec une fraction issue du tri des ferrofluides de départ, à savoir la fraction D7 constituée de petites NP de 7 nm. De plus grosses NP d'environ 30 nm de diamètre ont également été synthétisées, il s'agit de la fraction D30. Une fraction T200 de plaquettes d'argile plus petites (200 nm) a également été étudiée. Et enfin, une étude complémentaire a été menée sur des NP de maghémite citratées (chargées négativement à  $\text{pH} > 4$ ) couplées à un polymère cationique.

L'effet de la variation de la taille des particules sur les conditions de floculation, les vitesses de décantation, la charge de surface, le volume et la taille des floccs est décrit dans la première partie de ce chapitre. L'effet du remplacement des NP nues (chargées positivement à  $\text{pH} < 7$ ) par un mélange de NP citratées et de polymère cationique est décrit dans la deuxième partie de ce chapitre.

## **V.2. Effet de la taille des matériaux de départ**

Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps les nouveaux matériaux de départ avec lesquels nous avons travaillé. Puis, nous nous efforcerons de mettre en évidence l'influence de la taille de ces matériaux de départ sur des paramètres tels que la vitesse de décantation, le volume ou encore la taille des floccs. Nous étudierons également l'éventuel déplacement de la zone de floculation en fonction du rapport du nombre de NP/ nombre de plaquettes d'argile.

### V.2.1. Présentation des nouveaux matériaux de départ

Dans cette première partie, nous décrivons les protocoles expérimentaux utilisés pour la synthèse des grosses NP. Puis nous présenterons les résultats de caractérisation inhérents aux nouvelles tailles de NP considérées

#### A. Synthèse

Pour la fraction D30, nous avons synthétisé les NP grâce au procédé Massart couplé à un procédé en autoclave permettant la croissance des NP (méthode hydrothermale décrite dans le chapitre II) [1]. Le problème rencontré est que lorsque la taille des NP devient trop importante, elles perdent leur stabilité colloïdale et floculent entre elles. Malgré la présence des citrates, la suspension obtenue n'a pas la même stabilité colloïdale que la fraction D10 comme nous pouvons le voir sur la Figure 1.



Figure 1 : Fraction D30

La fraction D7 constituée de petites NP provient du tri qui a été effectué sur la suspension de ferrofluides synthétisée initialement. Elle diffère peu de la fraction D10 mais possède toutefois une plus forte stabilité colloïdale (absence de résidu solide en fond de flacon).

Comme pour la fraction D10, afin de déterminer la concentration équivalente en fer dans les suspensions initiales, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption atomique. Les résultats obtenus ont été regroupés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Concentration en fer des nouvelles fractions de NP

Concentration équivalente en fer (mol/L)	
Fraction D30	0,735
Fraction D7	0,31

Les étapes de centrifugation successives des plaquettes d'argile décrites dans le chapitre II nous ont permis d'obtenir une large gamme de taille de plaquettes incluant la fraction T200 caractérisée, par une taille moyenne de 209 nm. On trouvera dans une thèse précédemment soutenue une image MET de ces plaquettes qui ont une morphologie hexagonale se rapprochant des plaquettes de la fraction T500 [2]. D'autres caractéristiques de la fraction T200 (qui se rapproche fortement de la fraction T500) sont également présentées dans cette thèse.

### B. Détermination de la taille des NP à partir de la MET

La taille des nanoparticules des fractions D7 et D30 a été déterminée de la même manière que pour la fraction D10. Nous avons obtenu à l'aide de la MET des images représentées dans la Figure 2.

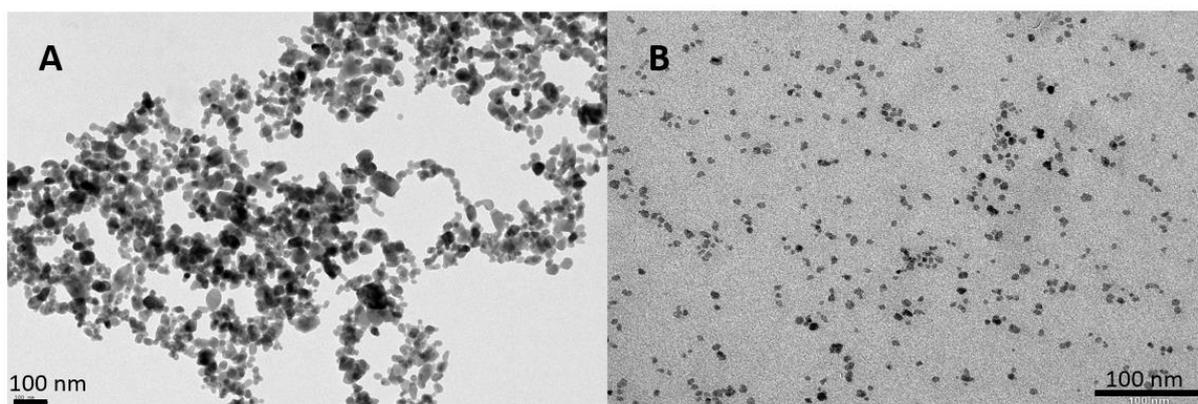


Figure 2 : Images MET de la fraction D30 (A) et de la fraction D7 (B)

Nous avons mesuré le diamètre moyen des NP à partir de ces clichés et après calcul et modélisation par une loi log-normale, nous avons obtenu pour ces fractions un diamètre moyen ainsi qu'un paramètre  $\sigma$  (mesurant la polydispersité), tous deux présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Taille des nouvelles fractions de NP

	Diamètre des NP (nm)	Polydispersité
Fraction D30	29,9	0,25
Fraction D7	7,7	0,15

Nous remarquons d'après le tableau 2 que la polydispersité de la fraction D30 est plus élevée que celle des fractions D7 et D10. Nous verrons que cela a peut-être une importance pour expliquer certains comportements de cette fraction lors de son utilisation en floculation.

### C. Propriétés magnétiques et diffraction des rayons X

De la même manière que pour la fraction D10, nous avons effectué pour les deux nouvelles suspensions de NP une mesure de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué. La Figure 3 nous montre les courbes d'aimantation obtenues (normalisées à 100 % de maghémite) pour les deux nouvelles fractions (D7 et D30) et pour la fraction D10.

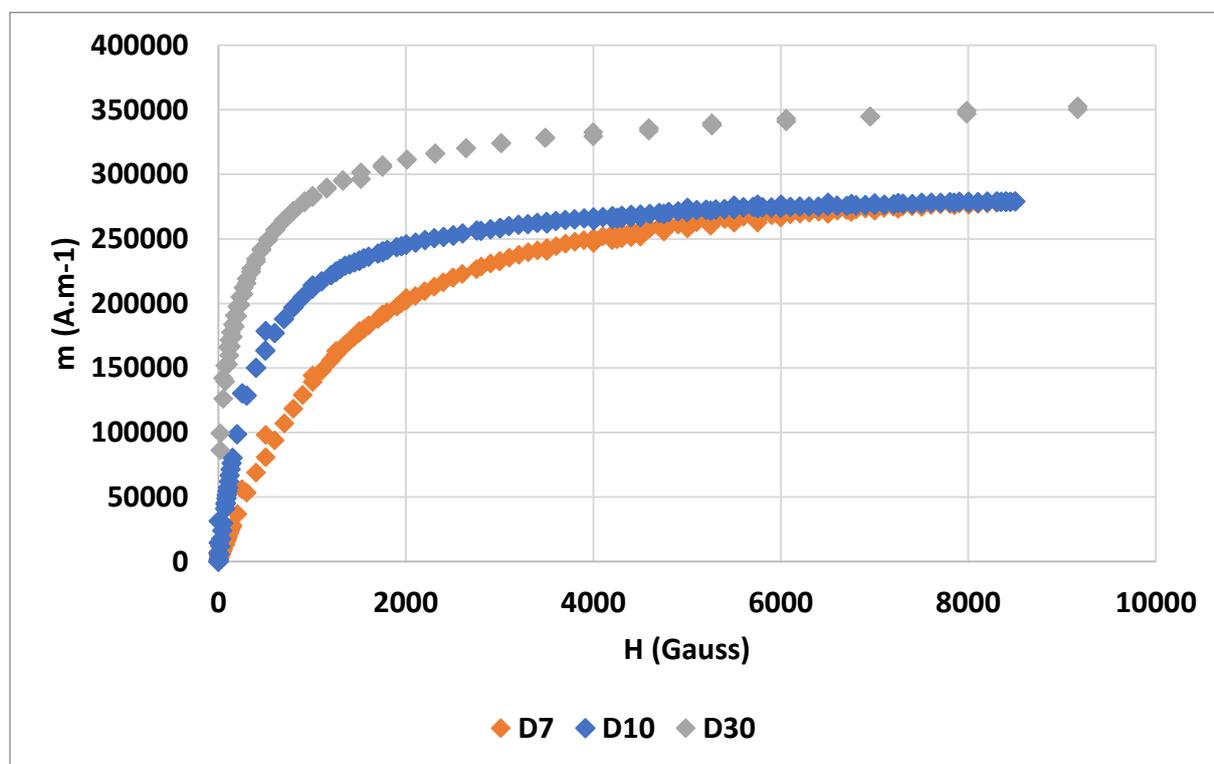


Figure 3 : Courbes d'aimantation des nouvelles fractions D7 et D30

Dans le cas de la fraction D7 des petites NP, nous avons la même aimantation, à saturation, à celle obtenue par la fraction D10 et la loi de Langevin s'applique parfaitement. Elle permet de déterminer une taille moyenne pour les NP de 7,4 nm, ce qui concorde bien avec celle obtenue à partir des images MET. En ce qui concerne la fraction D30, la courbe d'aimantation obtenue est légèrement différente. On note en particulier une susceptibilité magnétique initiale très supérieure à celles obtenues pour les petites fractions ; cela peut

s'expliquer à la fois par le diamètre moyen très supérieur de ces NP mais aussi par leur état d'agrégation [3]. Par ailleurs, l'aimantation, à saturation, de ces grosses NP est aussi supérieure à celles des petites NP ( $m_s = 380 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$  pour D30, contre  $m_s = 290 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$  pour D10 et D7) et se rapproche de celle de la maghémite massive (caractérisée par un  $m_s = 400 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Le diamètre moyen élevé de ces NP minimise les effets des atomes de fer de surface dont le moment magnétique désordonné tend à faire diminuer l'aimantation à saturation des NP.

La fraction D30 a également été analysée par DRX. Le diffractogramme de poudre obtenu est présenté à la Figure 4.

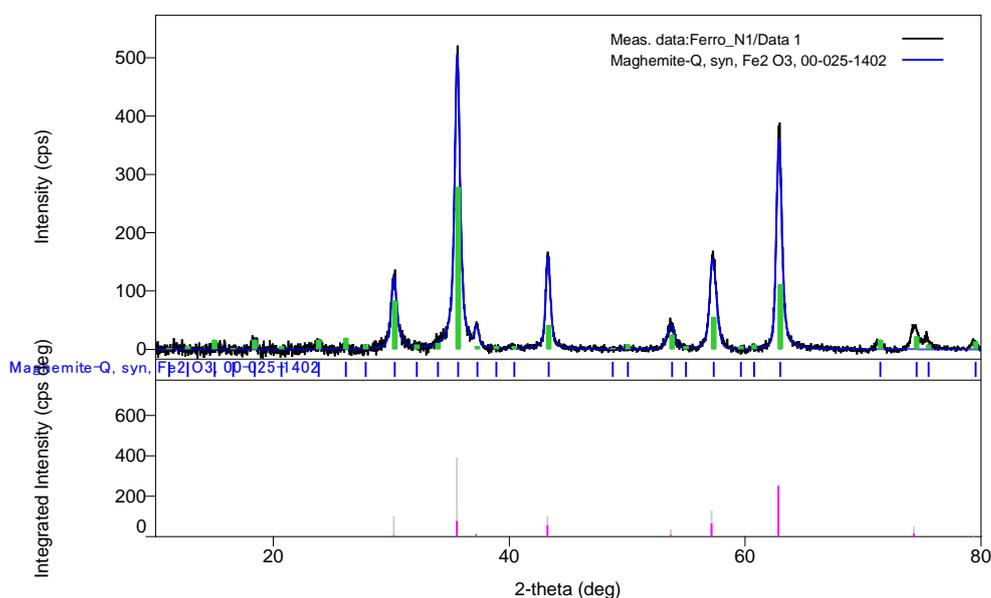


Figure 4 : Diffractogramme de la fraction D30

Nous obtenons un diffractogramme qui se rapproche de celui obtenu pour la fraction D10 synthétisée par le procédé Massart classique (cf. figure 4, chapitre III). Nous remarquons toutefois que les pics sont plus fins et mieux résolus, preuve d'un degré de cristallinité plus élevé des NP. Les pics principaux du diffractogramme correspondent aux distances  $d_{220}$ ,  $d_{311}$ ,  $d_{400}$ ,  $d_{422}$ ,  $d_{511}$  et  $d_{440}$  (respectivement à 2,96, 2,50, 2,08, 1,70, 1,60, et 1,46 Å). Comme pour la fraction D10, on ne peut exclure toutefois la possibilité que malgré l'étape d'oxydation, les NP soient constituées, au moins partiellement, de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), le diffractogramme de cette phase étant très proche. De plus, dans le cas de la fraction D30, la taille plus élevée des NP pourrait ralentir la cinétique de l'étape finale d'oxydation ménagée de la magnétite en

maghémite. On note, pour cette fraction, une couleur beaucoup plus sombre qui pourrait également être la preuve de l'existence de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Des recherches plus approfondies seraient à effectuer pour déterminer les pourcentages respectifs de maghémite et de magnétite dans la fraction D30. Nous pensons que, dans notre cas, cela a peu d'importance, l'état de la surface des NP devant être peu modifiée par la présence de magnétite qui en toute logique doit être plutôt située au cœur des NP.

### **V.2.2. Effet du paramètre R (rapport NP/argile) sur le niveau de floculation**

Nous avons utilisé le même protocole expérimental pour préparer les floccs pour ces nouvelles fractions. Nous avons préparé une gamme assez large de dilutions de ferrofluide comme pour la fraction D10 auxquelles nous avons ajouté la suspension de plaquettes d'argile. Après décantation, sous gradient de champ magnétique ou sous gravité, le surnageant a été analysé suivant les deux méthodes utilisées précédemment.

Ces différentes analyses nous ont permis d'identifier les zones de floculation totale, de floculation/décantation partielle ou encore d'excès de NP restant dans le surnageant.

Nous rappelons que le paramètre R est le rapport du nombre de NP sur le nombre de plaquettes d'argile.

#### **A. La fraction D30**

Pour cette première fraction, les résultats que nous avons obtenus, lors de l'analyse des surnageants, sont regroupés dans la Figure 5. Les valeurs de R balayées pour la fraction D30 sont comprises entre 0,04 et 85, ce qui est bien inférieur aux valeurs de R obtenues pour les fractions D10 ou D7 (plutôt comprises entre  $R=2$  et 2000). Ceci s'explique par le diamètre moyen, bien plus élevé, de ces NP (à concentration équivalente en fer identique, le nombre de NP diminue avec l'augmentation de leur diamètre). Il est obtenu à partir du dosage du fer et est uniquement basé sur le diamètre moyen des NP, sans tenir compte de leur polydispersité. Cette approximation est correcte si les NP sont plutôt monodisperses (par exemple pour les fractions D10 et D7) mais est plus plus sujet à caution pour des NP plus polydisperses comme les NP de la fraction D30.

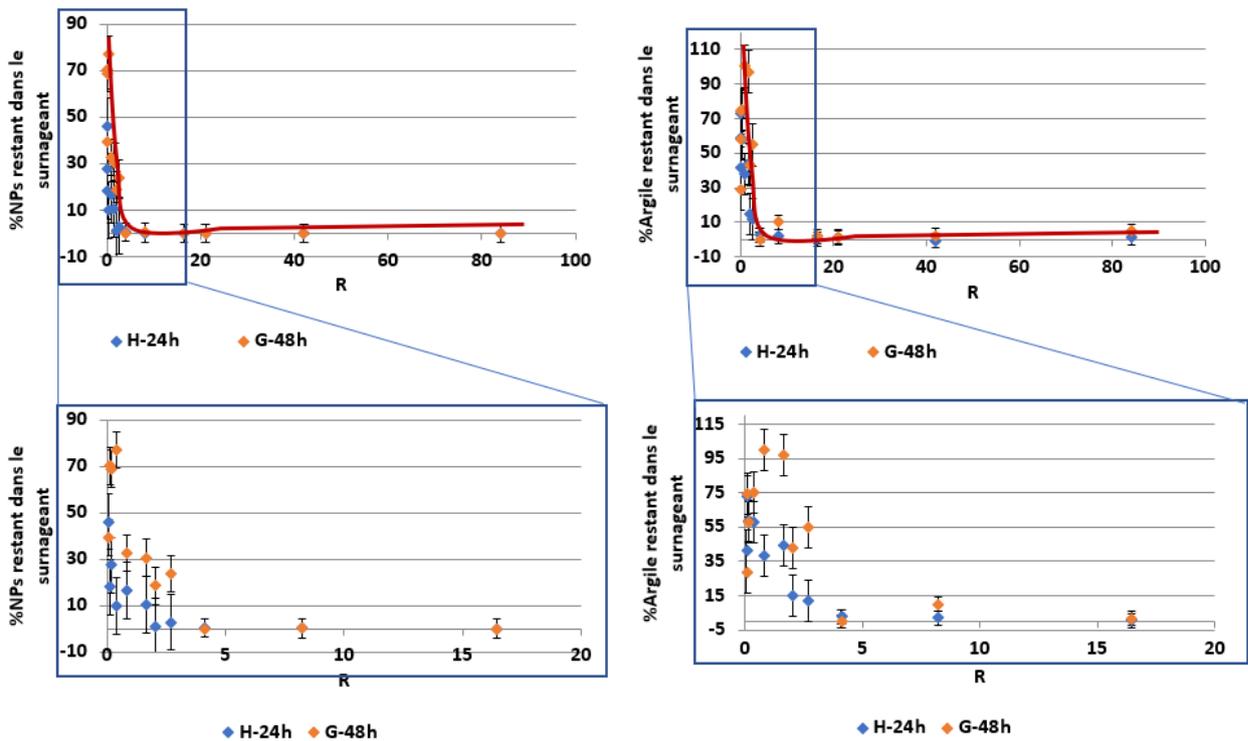


Figure 5 : Analyse du surnageant pour la fraction D30

Pour de très faibles valeurs de R, il reste des quantités très importantes de NP et d'argile dans le surnageant après décantation. Lorsque R augmente (à partir de  $R=4$ ) Nous remarquons que les quantités de NP et d'argile restant dans le surnageant diminuent considérablement. La floculation et la décantation peuvent alors être considérées comme totales.

Ces résultats sont obtenus pour les échantillons décantés sous gravité mais aussi pour ceux décantés sous gradient de champ magnétique. Nous remarquons cependant des résultats légèrement meilleurs pour les échantillons décantés sous gradient de champ magnétique.

Si nous nous intéressons à la zone de floculation/décantation partielle (pour  $R < 4$ ), nous remarquons qu'une partie assez importante de l'argile (40 à 100 %) ainsi qu'une quantité appréciable des NP (20 à 70 %) sont restées dans le surnageant, après décantation. Le reste des NP semble avoir décanté avec une petite partie des plaquettes d'argile. Nous pouvons penser que nous avons ici deux populations de NP, une première majoritaire qui décante vite avec une petite partie de l'argile et une seconde minoritaire qui donne des floes peu denses et peu magnétiques qui décantent très lentement.

Compte-tenu que la fraction D30 est constituée de NP qui ne sont pas très monodisperses, nous pouvons penser que la première population est constituée des NP les plus grosses ou les plus agrégées (donc les plus denses et les plus magnétiques) qui décantent vite et que la seconde est plutôt constituée de petites NP. Malgré le fait que l'ensemble de la fraction D30 n'a pas une bonne stabilité colloïdale, ces NP ne semblent pas décanter facilement. L'interaction NP/argile semble gêner la décantation des NP les plus petites.

Cependant, les NP qui décantent vite ne semblent pas faire décanter beaucoup de plaquettes d'argile. Il semble que l'interaction entre ces NP et les plaquettes d'argiles n'est pas très bonne, sans doute parce que la surface totale représentée par ces NP est plutôt faible. En effet, en négligeant la polydispersité des NP, nous avons probablement surestimé le pourcentage en nombre des NP ayant décanté et qui sont les plus grosses. Pour une concentration équivalente en fer donnée, le nombre de NP et la surface totale de ces NP va diminuer avec l'augmentation de leur diamètre. De très grosses NP peuvent donc représenter un pourcentage en fer important tout en étant peu nombreuses et représenter une faible surface totale.

Cette hétérogénéité de populations de NP est moins visible pour les échantillons décantés sous le gradient de champ magnétique. En effet, il semble qu'une partie des floes peu denses et peu magnétiques formés avec les NP les plus petites décantent mieux sous le gradient de champ magnétique que sous gravité.

Par ailleurs plus R diminue, plus les quantités de NP et d'argile, restant dans le surnageant, augmentent. Ceci indique que la proportion de floes de faible densité augmente avec la diminution de la quantité de NP. Pour de très faibles valeurs de R, les résultats des deux modes de décantation se rejoignent et nous ne les distinguons plus. L'essentiel des NP et de l'argile reste dans le surnageant. On ne peut plus alors parler de floes, le nombre de NP étant largement insuffisant.

## B. La fraction D7

En ce qui concerne cette fraction de NP, l'analyse des surnageants donne les résultats regroupés dans la Figure 6.

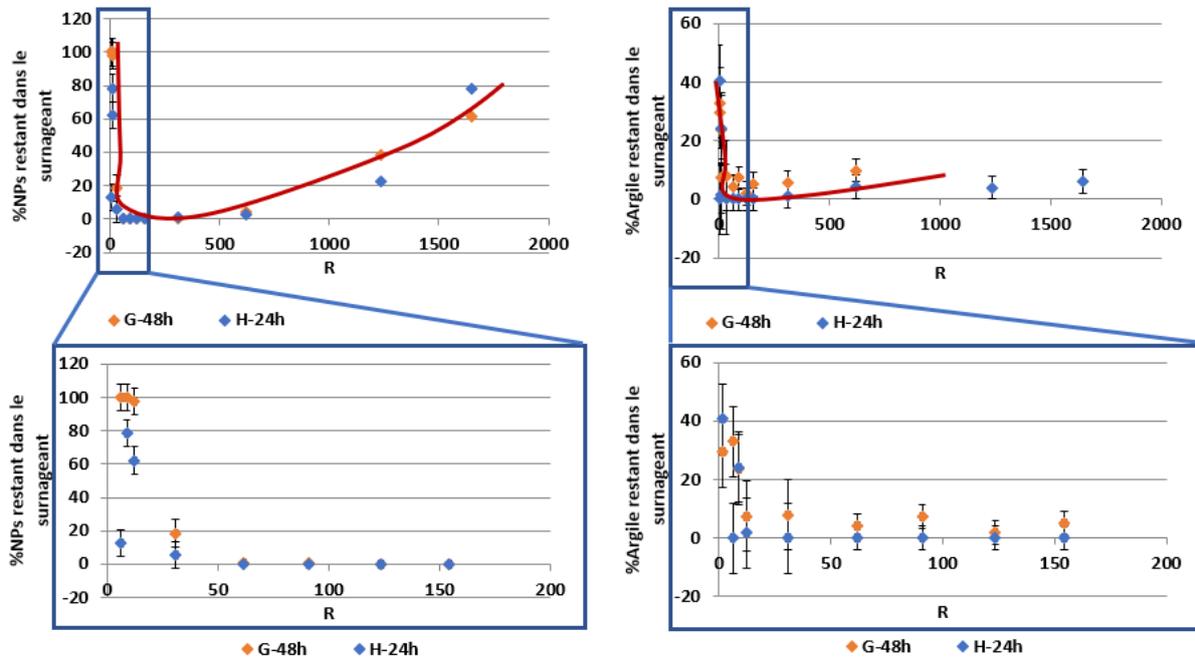


Figure 6 : Analyse des surnageants pour la fraction D7

Nous remarquons dans un premier temps que la forme des courbes se rapproche de celle obtenue pour la fraction D10 .

Nous distinguons ici trois zones. À des valeurs de R très faibles ( $R < 60$ ) la floculation/décantation est partielle car il reste des quantités non négligeables d'argile et de NP dans le surnageant après décantation. Comme les quantités de NP initiales sont très faibles, nous pouvons penser que ce qui reste dans le surnageant correspond, peut-être, à des plaquettes d'argile qui n'ont pas floculé du fait du manque de NP et/ou de la formation de petits agrégats plaquettes/NP peu denses et peu magnétiques qui décantent mal.

Lorsque R augmente, une zone de floculation totale est atteinte. Les quantités de NP et d'argile restant dans le surnageant sont très faibles. Cette zone s'étend pour des R compris entre 60 et 500-600.

Pour des valeurs de  $R > 500-600$ , la floculation et la décantation de l'argile est totale mais il reste des NP en excès dans le surnageant après décantation.

Il est important de noter que dans la zone de floculation/décantation partielle, les résultats sont meilleurs sous gradient de champ magnétique que sous gravité. Il semble là encore que le champ magnétique permet une meilleure décantation des floccs peu denses et peu magnétiques qui décantent mal sous gravité.

### C. Discussion sur l'effet de la taille des NP

Nous avons pu comparer les différents résultats de caractérisation quantitative obtenus pour les trois tailles de NP étudiées ; cela, afin de mettre en avant l'influence de la taille des NP sur la floculation du système.

La Figure 7, ci-dessous, nous permet notamment de comparer, à travers leur superposition, les différentes zones correspondant chacune à un mode de comportement spécifique du système, pour les trois fractions de NP (avec une concentration initiale en argile de 1,5 g/L).

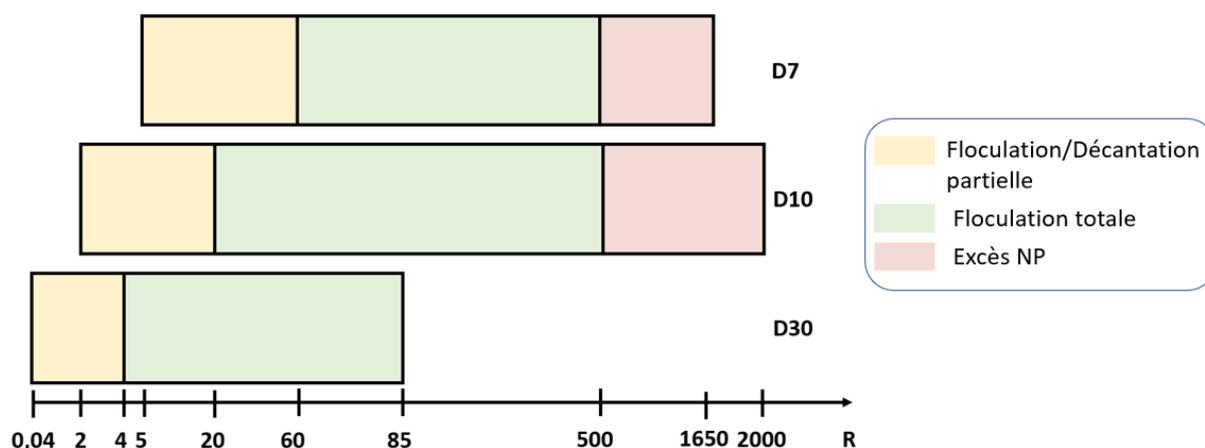


Figure 7 : Comparaison des trois fractions de NP

Nous remarquons dans un premier temps que nous avons trois zones différentes pour les petites NP/fraction D7 et les NP moyennes/fraction D10. Alors que pour les grosses NP/fraction D30, nous n'avons que deux zones (floculation/décantation partielle et floculation/décantation totale). Mais, compte-tenu des dilutions que nous avons préparées, nous ne pouvons pas affirmer qu'il n'existe pas pour la fraction D30, une zone d'excès de NP dans le surnageant après décantation .

Nous remarquons également que la borne supérieure qui sépare la zone de floculation totale et la zone d'excès de NP dans le surnageant est approximativement la même pour les fractions D7 et D10.

Enfin, plus la taille des NP augmente, plus la valeur limite de R pour atteindre la zone de floculation/décantation totale est faible. En effet, nous pouvons dire que la floculation est complète à partir de  $R_1=4$  NP pour 1 plaquette d'argile pour la fraction D30 ce qui équivaut à  $R_2=20$  NP pour 1 plaquette pour la fraction D10 et à  $R_3=60$  NP pour 1 plaquette pour la fraction la plus petite D7.

Nous pouvons expliquer cette dernière information par le fait que lorsque la taille des NP augmente, la surface totale minimale des NP pour qu'on puisse avoir une floculation et une décantation complète de l'argile est atteinte pour un plus faible nombre de NP.

Pour appuyer cette explication, nous avons calculé les surfaces totales  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  des NP (en considérant des NP sphériques et monodisperses) correspondant aux nombres  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  minimaux pour qu'il y ait floculation/décantation complète. Les surfaces totales des NP ont été calculées grâce à la formule suivante :

$$S_i = R_i \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2$$

Où  $r$  représente le rayon moyen d'une NP.

Puis, nous avons comparé les rapports des surfaces  $S_1/S_2$  et  $S_1/S_3$ . Le Tableau 3 réunit les résultats de ces calculs.

**Tableau 3 : Comparaison des 3 fractions de NP**

	Fraction D30	Fraction D10	Fraction D7
<b>Surface d'une NP (m<sup>2</sup>)</b>	$3,01 \times 10^{-15}$	$3,80 \times 10^{-16}$	$2,01 \times 10^{-16}$
<b>Surface des NP à la borne inférieure de R (m<sup>2</sup>)</b>	$S_1 = 1,21 \times 10^{-14}$	$S_2 = 7,60 \times 10^{-15}$	$S_3 = 1,21 \times 10^{-14}$
<b>Rapport de surface</b>		$S_1/S_2=1,6$	$S_1/S_3=1$

Nous voyons que les surfaces totales  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  nécessaires à la floculation sont presque identiques. Compte-tenu de ces résultats, les nombres minimaux de NP nécessaires à chaque fraction pour atteindre la floculation totale concordent et peuvent s'expliquer par des considérations géométriques simples.

Cependant, le modèle géométrique utilisé est assez approximatif (NP sphériques et monodisperses) et il faut penser que d'autres facteurs peuvent aussi entrer en compte pour la floculation totale comme le mouvement brownien des particules, ou encore la densité de charge des NP. Ce dernier facteur sera notamment étudié plus tard lors du calcul du potentiel  $\zeta$  des floes des différentes fractions.

#### D. La fraction T200

Pour finir, nous présentons dans la Figure 8 les résultats obtenus avec les petites plaquettes d'argiles de 200 nm en ce qui concerne la quantité de particules restant dans le surnageant.

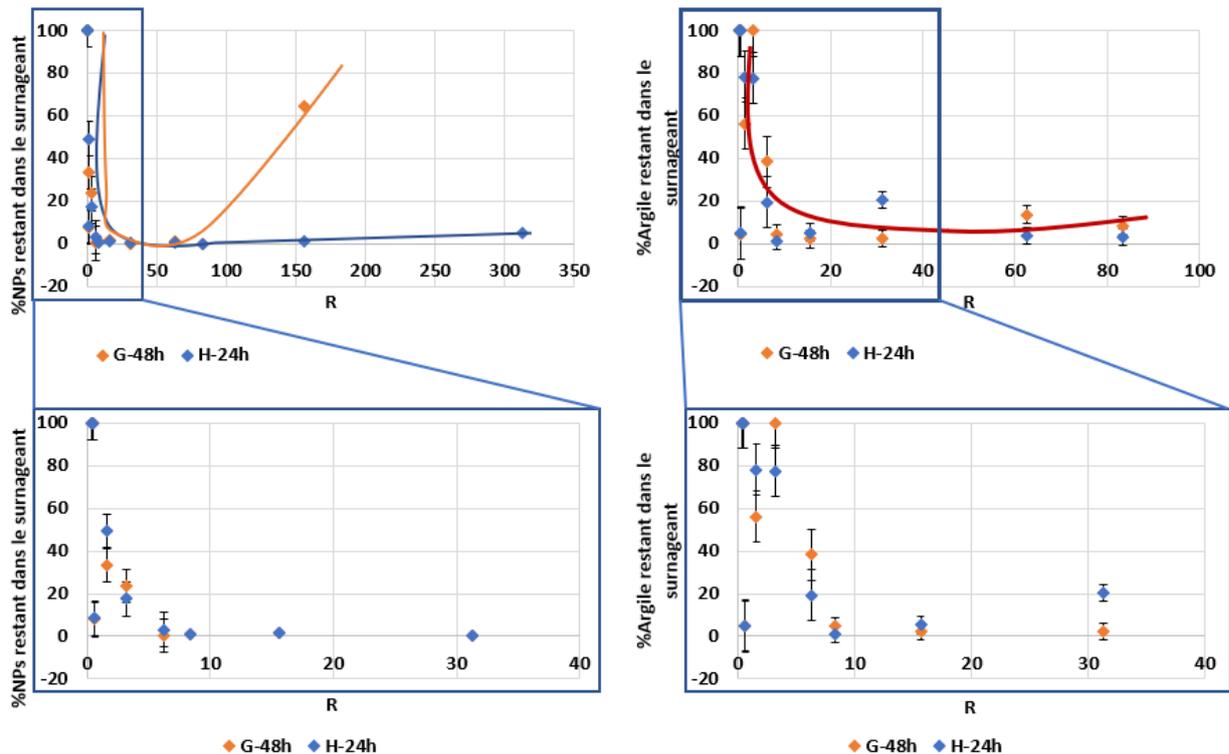


Figure 8 : Analyse du surnageant de la fraction T200

Il est important de noter ici que compte-tenu de la faible diffusion des plaquettes d'argile T200, nous avons été obligés d'utiliser des mesures de turbidité néphélométrique pour déterminer les quantités d'argile restant dans le surnageant, la spectrométrie UV-Visible ne permettant pas vraiment d'établir une discrimination entre les différents échantillons.

Nous distinguons ici aussi trois zones. Pour des faibles valeurs de  $R$  ( $R < 7$ ), les quantités de NP et d'argile restant dans le surnageant après décantation sont importantes sauf à  $R$  très faible ( $R < 2$ ) où on observe toutefois une séparation de phase avec l'existence d'une zone plus concentrée en argile et NP en fond de flacon. Il pourrait s'agir, ici aussi, d'une zone de floculation/décantation partielle. En effet, à ce niveau-là, nous avons non seulement très peu de NP pour faire floculer toutes les plaquettes mais le peu de floccs qui seront formés seront peu denses et peu magnétiques, et auront du mal à décanter. Toutefois, dans ce cas précis, on peut s'interroger sur la notion de « floc ». En effet, la zone concentrée en argile et en NP du fond du flacon est caractérisée par une forte limpidité (cf. photo, Figure 9): les plaquettes d'argiles et les NP semblent très peu agrégées. Ce type de « floc » pourrait plus s'apparenter à une phase cristal liquide, comme cela a déjà été observé dans des suspensions mixtes argile/NP par d'autres auteurs [4].



**Figure 9 : Photo d'un « floc limpide » obtenu pour les fractions argile T200/NP D10 à  $R=1,6$**

Lorsque  $R$  augmente, nous arrivons à une zone de floculation-décantation totale comprise entre  $R=7$  et  $R=80$ . Les floccs observés ont une apparence identique à ce qui a été observé pour la fraction T500 : forte turbidité, faible volume, séparation de phase nette avec le surnageant. Enfin à  $R > 80$ , il semble que nous ayons floculation avec un excès de NP restant dans le surnageant, du moins après décantation sous gravité. De plus, nous remarquons ici qu'à  $R < 80$ , les résultats obtenus pour les échantillons décantés sous gravité sont identiques à ceux décantés sous gradient de champ magnétique. Nous pouvons alors comparer ces

résultats à ceux obtenus avec la grande taille de plaquettes d'argile T500 comme on peut le voir sur la Figure 10.

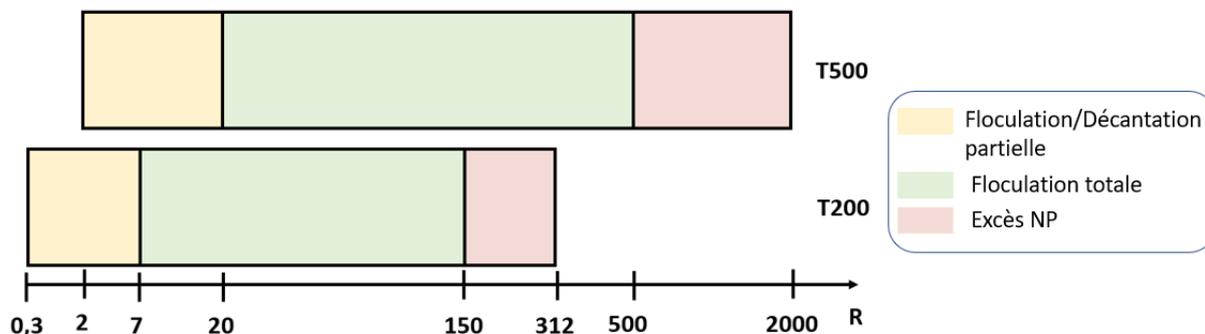


Figure 10 : Comparaison des deux tailles de plaquettes d'argile

Au niveau de la borne inférieure limitant la zone de floculation/décantation totale, nous remarquons que nous atteignons la floculation totale à des valeurs de R plus faibles avec les plaquettes T200. Ce résultat paraît logique, les plaquettes sont plus petites, il faut donc moins de NP pour toutes les faire floculer. En ce qui concerne la borne supérieure, elle est également très inférieure pour les plaquettes T200 en comparaison aux plaquettes T500.

De plus, si nous comparons le rapport des surfaces moyennes des plaquettes avec le rapport des R de la borne supérieure, nous remarquons que les plaquettes T200 ont une surface 6,25 fois inférieure à celle des plaquettes T500, tandis que lorsque nous calculons le rapport de R nous voyons que la surface des plaquettes T200 est saturée avec 6,5 fois moins de NP que la surface des plaquettes T500. Dans le cas de la borne inférieure, la concordance est moins bonne puisque le rapport des nombres minimaux de NP pour la floculation totale est d'environ 2,9. D'autres facteurs que la géométrie doivent donc intervenir pour expliquer les différences observées.

## E. Conclusion

Cette étude nous a permis d'avoir une première idée de l'influence de la taille des particules de départ sur le niveau de floculation et de décantation. Nous avons remarqué, dans quasiment tous les cas, l'existence de trois zones en fonction du rapport NP/argile. A basse valeur de R, on trouve une zone de floculation/décantation partielle. Certains flocculent tandis que le surnageant contient des petits agrégats de floccs peu denses et peu

magnétiques mais aussi des plaquettes d'argiles non floculées. La proportion des particules non décantées augmente quand R diminue. En outre, dans le cas de la taille T200, il pourrait s'agir non pas de floc mais d'une phase cristal liquide qui démixe. A valeur plus élevée de R, on trouve systématiquement une zone de floculation totale avec l'ensemble des particules qui décantent. Et pour finir, à forte valeur de R, il existe une zone de floculation/décantation totale des argiles avec un excès de NP restant dans le surnageant après décantation. En ce qui concerne la variation de la taille des NP, une différence significative a été observée au niveau du nombre minimal de NP nécessaire à la floculation totale. Nous avons observé que plus la taille des NP augmentait, moins il fallait de NP pour faire floculer les plaquettes d'argile, ce qui peut s'expliquer par des considérations sur la géométrie des particules. De la même manière, nous avons observé que lorsque la taille des plaquettes diminuait, moins de NP étaient nécessaires pour atteindre la zone de floculation totale, encore une fois essentiellement pour des raisons géométriques.

Pour la suite, il sera intéressant d'observer l'influence de ce changement de taille sur les vitesses de décantation.

### V.2.3. Effet de la taille des matériaux de départ sur les vitesses de décantation

Pour plus de facilité et pour une meilleure compréhension de l'influence de la taille des particules de départ, nous avons choisi de travailler à 3 valeurs de R équivalentes. Les valeurs exactes de R, pour chaque échantillon, sont regroupées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Vraies valeurs des R équivalents

		R=2	R=10	R=100
Variation de la taille de NP	T500 + D10	1,9	9,8	99,6
	T500 + D7	1,6	8,8	90,8
	T500 + D30	1,6	8,2	84,1
Variation de la taille des plaquettes	T200 + D10	1,6	8,3	83,4

Comme expliqué dans le chapitre III, afin de calculer la vitesse de décantation initiale des floccs de chacun de ces échantillons, les 20 premières minutes de la décantation ont été filmées. A la suite de cela, des photos sont prises à des temps précis.

### A. Variation de la taille des NP

Après analyse de ces images, nous avons pu calculer les vitesses de décantation initiales de chacun des échantillons. La Figure 11 nous permet de comparer ces vitesses en fonction de la taille des NP et du mode de décantation (H ou G).

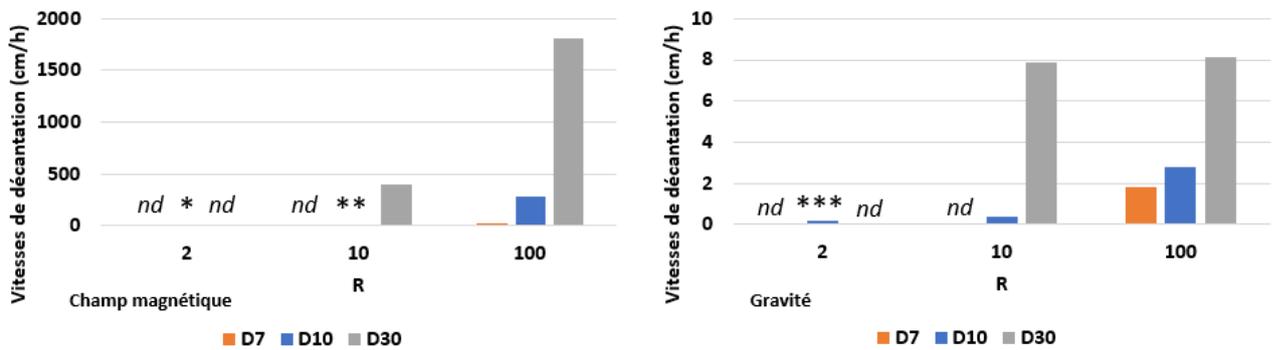


Figure 11 : Comparaison des vitesses de décantation en fonction de la taille des NP

(nd= non déterminable ; \* et \*\* correspondent à la fraction D10 ( \* :v= 0,06 cm/h ; \*\* v= 12,1 cm/h ; \*\*\* v= 0,17 cm/h )

La première chose à noter est, que quelle que soit la taille de NP, les vitesses de décantation obtenues avec le gradient de champ magnétique sont nettement plus importantes que celles obtenus sous simple gravité (sauf à R=2). Cela signifie simplement que l'effet de la force magnétique sur la vitesse de décantation est bien plus important que celui de la gravité.

Nous remarquons l'absence de valeurs pour certains échantillons. Comme expliqué dans le chapitre III, il existe des échantillons qui ont une décantation atypique, et il n'est pas possible avec la méthode utilisée de déterminer la vitesse de décantation initiale. C'est le cas des échantillons qui sont présentés sur la Figure 12 ci-dessous. En effet, pour la fraction D7, à R=2 et R=10, nous n'observons pas de floccs se former en quantité suffisante, et la décantation des argiles est très lente. En ce qui concerne la fraction D30, la floculation est partielle avec un profil atypique de décantation.



**Figure 12 : Exemples de décantation atypiques à  $R=2$  (Fraction D30 à gauche, Fraction D7 à droite)**

Par ailleurs, la Figure 11 nous montre clairement que plus la taille des NP est élevée plus la vitesse initiale de décantation sous H ou G est élevée, quelle que soit la valeur de R. L'effet du passage de la taille D10 à la taille D30 est particulièrement fort, les vitesses obtenues avec les grandes NP sont très élevées. D'autre part, quelle que soit la taille des NP et le mode de décantation, les vitesses augmentent avec R. Enfin, la différence G/H s'accroît avec R quelle que soit la taille des NP. Afin d'interpréter ces résultats, il serait intéressant ici d'étudier l'influence de la taille des NP sur les effets de la force magnétique et de la force de gravité appliquées aux floes. Nous avons adopté le même modèle simplifié pour la structure des floes (une seule plaquette hexagonale d'argile surmontée d'une couche de NP sphériques bien dispersées) et utilisé la même méthode et que celle décrite dans la partie III.4.5 du chapitre III afin de déterminer les forces de gravité et magnétique s'exerçant sur les différents floes.

La Figure 13 présente le résultat de ces calculs pour la hauteur initiale de floe (à  $x=5$  cm au-dessus de l'aimant).

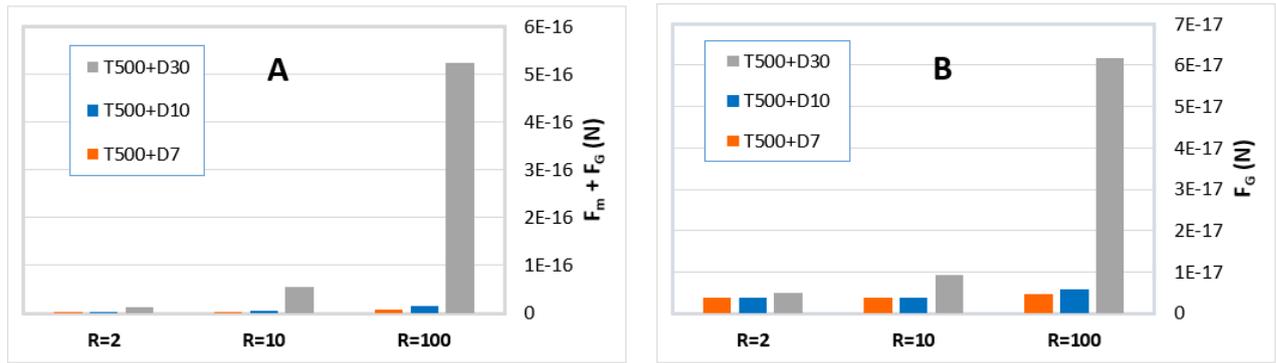


Figure 13 : Calcul de la force de gravité et de la somme des forces de gravité et magnétique appliquées aux trois fractions

Comme au chapitre III, la détermination des forces à partir du modèle théorique simplifié choisi permet d'expliquer les tendances observées, sans qu'il soit possible d'expliquer les valeurs des vitesses obtenues. On voit en particulier nettement que la force de gravité ( $F_G$ ) ou la somme de la force de gravité et de la force magnétiques ( $F_G+F_m$ ) augmentent avec la taille des NP quel que soit R, ce qui permet de comprendre pourquoi les vitesses de décantation sous G ou sous H augmentent avec la taille des NP. On note aussi la forte augmentation de  $F_m+F_G$  quand on passe de la taille D10 à D30 ce qui se traduit expérimentalement par une forte augmentation de la vitesse de décantation sous H. De manière générale,  $F_m+F_G$  est toujours supérieure à  $F_G$  et la différence s'accroît avec R, ce qui explique les différences, de plus en plus marquées, entre la vitesse de décantation sous H et celle sous G quand R augmente. Le rapport  $(F_m+F_G)/F_G$  le plus élevé est observé à R=100 pour la fraction D30, ce qui explique que le champ magnétique a l'effet le plus important sur la vitesse de décantation pour cette valeur de R et cette taille. Enfin,  $F_G$  ainsi que  $F_m+F_G$  augmentent avec R, d'où l'augmentation observée des vitesses de décantation.

## B. Variation de la taille des plaquettes d'argile

A présent, il va être intéressant d'étudier l'évolution des vitesses de décantation quand nous faisons varier la taille des plaquettes d'argiles. Cette étude a été également réalisée à R équivalent pour plus de facilité et les deux modes de décantation ont été étudiés.

Comme pour les différentes tailles de NP, nous présentons, sur la Figure 14, l'évolution de la vitesse de décantation des échantillons en fonction de R sous gravité ou sous l'effet conjugué de la gravité et du gradient de champ magnétique.

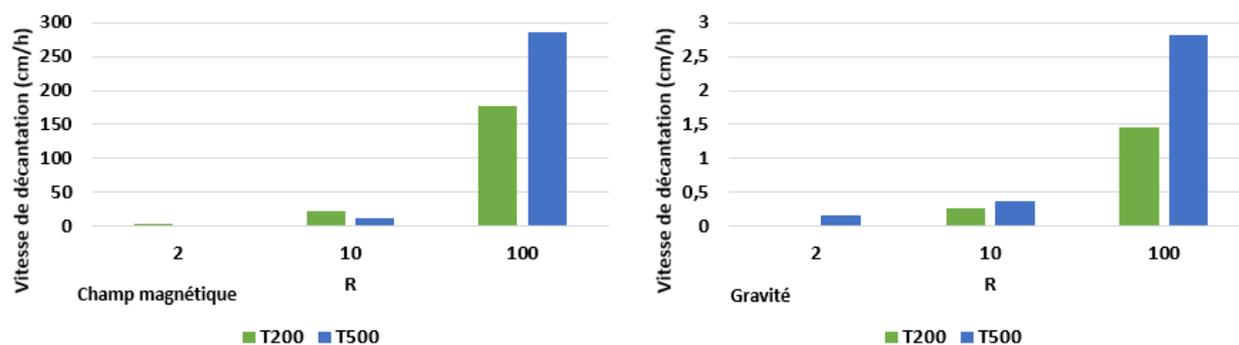


Figure 14 : Comparaison des vitesses de décantation pour différentes tailles de plaquettes d'argile

Nous constatons encore une fois que les vitesses de décantation des échantillons sous le gradient de champ magnétique sont plus importantes que celles des échantillons décantés sous gravité et cela quel que soit la valeur du coefficient R (sauf pour T500 à R=2). On note également que la décantation sous H est 120 fois plus rapide que la décantation sous G au maximum pour T200 (à R=100) ce qui est comparable à ce qui est obtenu pour T500. La différence G/H augmente avec R pour les deux tailles mais l'effet semble moins net pour la petite taille. Enfin les vitesses de décantation sont en général un peu plus élevées avec la grande taille d'argile (les rapports de vitesses entre T500 /T200 varient de 1,3 à 7). Nous pouvons penser ici que les plaquettes d'argile T500 décantent plus rapidement du fait de leur grande taille qui donne aux floes une plus grande densité que celle observée avec les plaquettes d'argile T200. Cependant, nous remarquons qu'à R=10 et R=2, pour les échantillons décantés sous le H, nous avons une inversion. En effet, les échantillons préparés avec les plaquettes T200 ont une vitesse de décantation plus rapide que celle des floes avec les plaquettes T500.

Pour essayer de comprendre ces résultats, nous pouvons là aussi, calculer la force magnétique et la force de gravité appliquées aux floes comme on peut le voir sur la Figure 15.

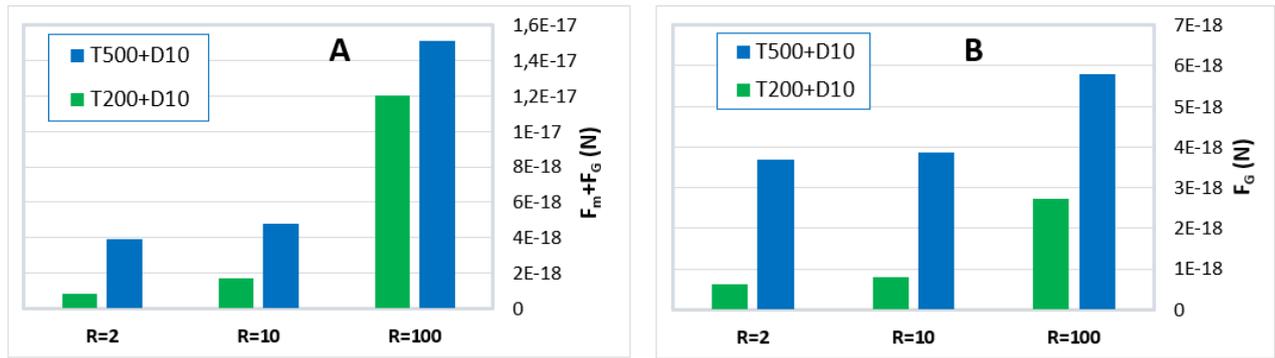


Figure 15 : Forces magnétique et de gravité appliquées aux deux tailles de plaquettes d'argile

Le modèle utilisé permet bien d'expliquer l'augmentation modérée des vitesses de décantation quand on passe de la taille T200 à la taille T500. En effet, les valeurs de  $F_G$  et de  $F_G + F_m$  sont systématiquement un peu plus élevées pour la taille T500 (la différence entre les deux tailles s'accroît quand R diminue : par exemple, le rapport  $F_G + F_m(T500)/F_G + F_m(T200)$  augmente de 1,2 à 4,8 quand on passe de R=100 à R=2. Toutefois, si on compare les forces magnétiques  $F_m$  entre elles, elles sont identiques pour les deux tailles. Les différences observées entre les deux tailles sont donc surtout dues à la densité plus faible des floes T200 qui diminue l'intensité de la force de gravité. Cette densité plus faible a pour origine la taille plus petite des plaquettes d'argile.

Ce calcul théorique n'explique malheureusement pas l'inversion que nous observons pour certaines valeurs de R sous le gradient de champ magnétique. Nous pouvons penser que, compte tenu du fait que les plaquettes d'argile T200 sont plus petites, il faut donc moins de NP pour les faire floculer et que les floes sont donc formés plus rapidement et décantent donc plus vite. Mais cela reste une hypothèse vérifiable uniquement en effectuant une étude approfondie de la vitesse de formation des floes. En outre, pour la taille T200 à faible valeur de R nous avons vu que la notion de floe était discutable et qu'on pourrait être plutôt en présence d'une phase cristal liquide.

Notre intérêt pour les vitesses de décantation nous a mené à mesurer certaines caractéristiques des floes comme leur volume après décantation, leur taille granulométrique ou encore leur charge de surface. Ces différents aspects sont abordés dans la partie suivante.

## V.2.4. Caractérisation macroscopique : Volume, charge et taille des floes

### A. Charge de surface des floes

Nous avons choisi ici de présenter, dans un premier temps, les résultats obtenus lors de la mesure du potentiel  $\zeta$  de nos floes, après décantation. La détermination de cette grandeur nous a permis notamment d'avoir une idée de la charge de nos floes qui peut être positive ou négative. Cela nous a également permis de déterminer le point isoélectrique, c'est-à-dire la valeur de R pour laquelle les charges négatives ont été quasi-neutralisées.

Ce choix est lié au fait que le point isoélectrique s'est avéré être un paramètre important pour interpréter les résultats des mesures des volumes ou encore des tailles des floes.

Nous présentons dans la Figure 16 l'évolution de ce potentiel  $\zeta$  en fonction du coefficient R pour les trois tailles de NP.

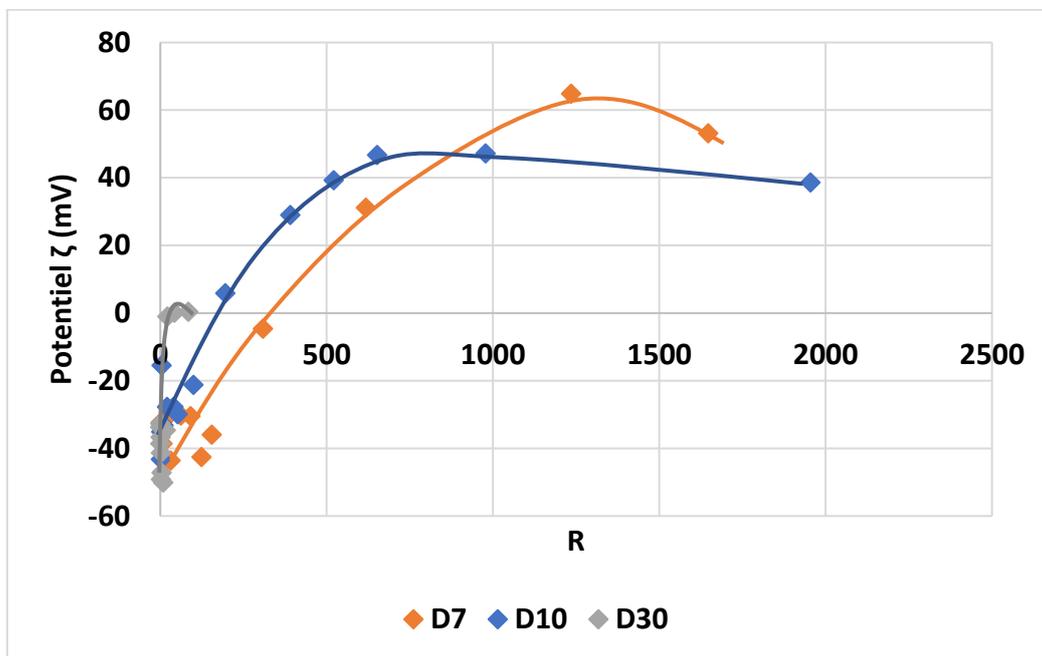


Figure 16 : Evolution du potentiel  $\zeta$  en fonction de R pour les trois tailles de NP

Nous constatons que le point isoélectrique (PIE) est atteint plus rapidement pour les grosses NP (fraction D30), et que plus la taille des NP diminue, plus il faut de NP pour atteindre le point isoélectrique. Nous pouvons alors regrouper les valeurs de R pour lesquelles nous

atteignons le point isoélectrique dans le Tableau 5. Il est important de noter que ces valeurs ne sont pas parfaitement exactes, compte-tenu qu'à aucun moment nous ne mesurons de potentiel  $\zeta$  parfaitement nul. Nous ne pouvons qu'estimer la valeur de R pour laquelle le potentiel est à zéro. La Figure 16 nous montre également que lorsque la taille des NP diminue, les valeurs du potentiel  $\zeta$  positif maximales sont atteintes à des valeurs de R plus élevées surtout si nous comparons les courbes des fractions D7 et D10.

**Tableau 5 : Valeurs de R pour lesquelles le point isoélectrique est atteint**

Fractions	R
Fraction D7	325
Fraction D10	150
Fraction D30	21

Comme les potentiels  $\zeta$  des fractions de NP seules sont presque identiques (autour de 40 mV à pH=2), indiquant une densité de charge à peu près constante, cela signifierait que la charge totale par NP augmente avec sa taille. Les grosses NP sont les plus chargées et peuvent non seulement couvrir une plus grande surface mais aussi neutraliser plus de charges négatives ; il en faut donc peu pour atteindre le PIE. De même, l'augmentation moins forte du potentiel  $\zeta$  lors de l'ajout des NP au-delà du PIE, quand la taille des NP diminue, pourrait être expliquée par la surface plus faible des petites NP qui entraîne une diminution du nombre absolu de charges positives ajoutées sur les plaquettes. L'obtention de floccs avec une charge positive maximale est alors obtenue à des valeurs de R plus importantes.

Nous nous sommes intéressés à l'évolution du potentiel  $\zeta$  lorsque la taille des plaquettes d'argile varie, le résultat est présenté dans la Figure 17.

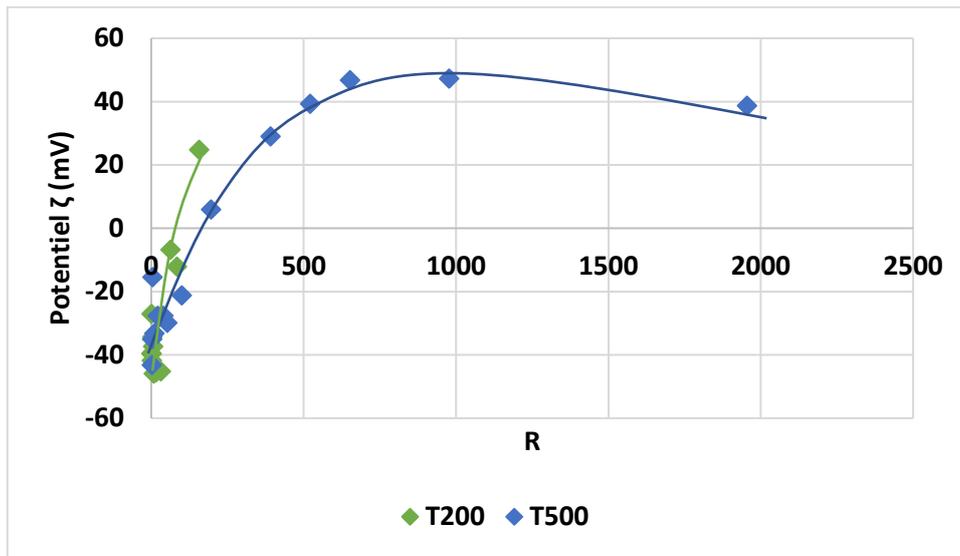


Figure 17 : Evolution du potentiel  $\zeta$  en fonction de  $R$  pour deux tailles de plaquettes d'argile

Ici nous notons que le point isoélectrique est atteint un peu plus tôt pour les petites plaquettes d'argile T200 ( $R=120$ ) que pour les grandes T500 ( $R=150$ ). Cela peut s'expliquer par le fait que les plaquettes T200 étant petites, la neutralisation des charges négatives nécessite moins de NP que pour les grandes plaquettes. Toutefois la différence dans les valeurs de  $R$  reste faible et ne respecte pas le ratio des surfaces des plaquettes qui est de 6,25. Cela pourrait s'expliquer par une densité de charge de surface plus élevée pour la fraction T200, qui rehausserait le nombre de NP nécessaires pour neutraliser toutes les charges. Cette augmentation de la densité de charge pourrait être expliquée par une quantité moindre d'impuretés non chargées (quartz, kaolinite)[2] ou par la présence additionnelle de charges négatives placées sur les arrêtes des plaquettes.

Malheureusement, nous n'avons pas pu sonder des valeurs de  $R$  plus importantes, nous ne pouvons donc pas savoir comment évolue le potentiel  $\zeta$  pour la fraction T200 au-delà du PIE.

Nous nous sommes, par la suite, intéressés aux volumes de floes. Afin de savoir si la taille des matériaux de départ avait une quelconque influence sur eux.

## B. Volumes des floccs

De la même manière que pour la fraction D10, nous avons choisi de prendre des photos des échantillons après 2 semaines de décantation sous gravité et 3 jours de décantation sous gradient de champ magnétique.

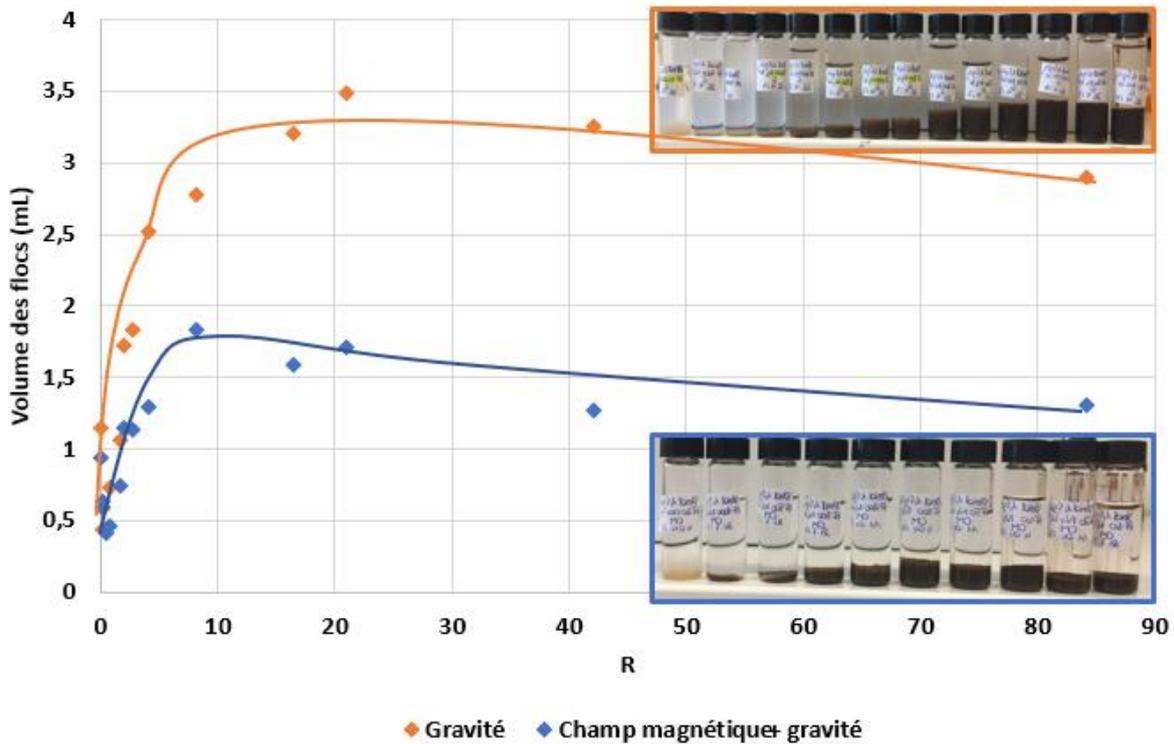


Figure 18 : Evolution des volumes des floccs obtenus pour la fraction D30

Nous avons alors tracé l'évolution des volumes des floccs, en fonction de R, pour les 2 nouvelles tailles de NP. Nous commencerons par les résultats obtenus pour la fraction de grosses NP/fraction D30 avec les floccs décantés sous gravité et ceux décantés sous le gradient de champ magnétique comme représenté sur la Figure 18.

Nous remarquons, dans un premier temps, que les volumes des floccs décantés sous le gradient de champ magnétique sont plus faibles que les volumes des floccs décantés sous gravité. Un calcul rapide nous permet d'affirmer que les volumes des floccs décantés sous gravité sont au maximum 2,3 fois plus élevés que ceux décantés sous gradient de champ magnétique.

Nous notons ici que non seulement les deux courbes ont le même profil mais que ce profil est le même que celui observé pour la fraction D10. En effet, les volumes les plus petits sont obtenus pour des valeurs de R très faibles, puis, au fur et à mesure que R augmente, les volumes de floccs augmentent. Un résultat que nous observons très bien sur la photo des floccs décantés sous gravité. Nous atteignons alors un volume maximal autour de  $R=20$  et constatons aussi une diminution des volumes des floccs pour des R supérieurs à 20.

Il est important de souligner que cette valeur de  $R=20$  n'est autre que le point isoélectrique de la fraction D30. Pour expliquer l'augmentation du volume des floccs avec R avant le PIE on a dans le cas de la fraction D30 deux explications. Pour les valeurs  $R < 4$ , nous avons vu que la floculation était partielle. L'augmentation du volume est sans doute liée à l'augmentation des quantités d'argile flocculées. Au-delà de  $R=4$ , tout comme la fraction D10, l'ajout de NP dans le système entraîne probablement un désordre dans l'empilement des plaquettes qui a pour conséquence l'augmentation des volumes de floccs. Une analyse fine des courbes avant  $R=20$  supporte ces hypothèses. Nous observons en effet deux branches, une première avant  $R=4$  pour laquelle l'augmentation du volume est presque linéaire et très forte, puis une deuxième après  $R=4$  pour laquelle l'augmentation est moins marquée.

Après le point isoélectrique, deux phénomènes deviennent dominants. Pour les floccs décantés sous gravité, l'ajout de NP entraîne une augmentation de la densité ce qui conduit à une compression du flocc. En ce qui concerne les floccs décantés sous le gradient de champ magnétique, l'ajout de NP entraîne une augmentation de la susceptibilité magnétique des floccs qui fait qu'ils sont beaucoup plus attirés par l'aimant. Nous avons donc aussi une compression (bien plus forte) des floccs. Ces deux phénomènes semblent expliquer la diminution du volume des floccs que nous observons juste après le point isoélectrique, sans doute parce que les effets d'augmentation du désordre dans l'empilement des plaquettes avec R deviennent alors négligeables.

Lorsque nous nous sommes intéressés aux petites NP de la fraction D7, nous avons obtenu les résultats de la Figure 19.

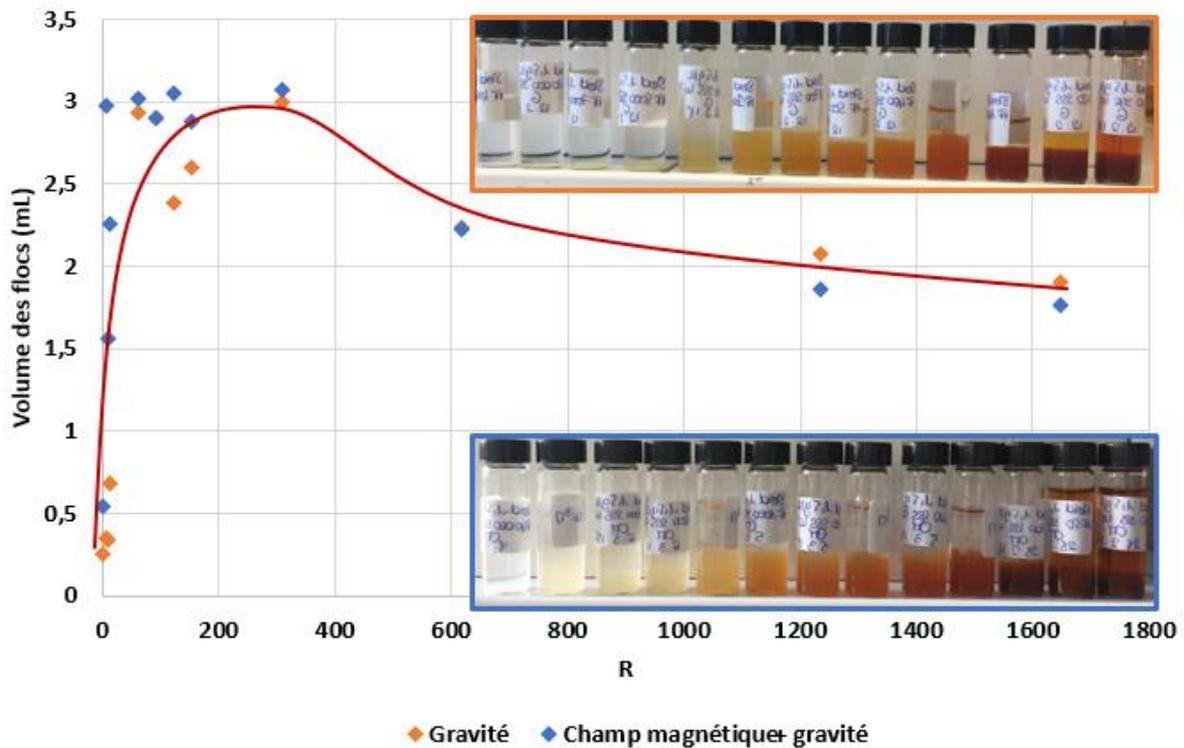


Figure 19 : Evolution des volumes des floccs obtenus pour la fraction D7

A l'inverse des grosses NP D30, ici il n'y a presque pas de différence entre les volumes des floccs décantés sous gravité et ceux des floccs décantés sous le gradient de champ magnétique. Un résultat que nous pouvons également observer sur les photos présentées ci-dessus. Dans ce cas précis, les volumes des floccs décantés sous H sont seulement 1,2 fois plus élevés que ceux décantés sous G. Cette faible différence est liée au fait que la force magnétique est relativement faible pour cette fraction (cf. Figure 13). Elle a donc peu d'effet supplémentaire sur la compression par rapport à la force de gravité.

On note que la forme des deux courbes est très similaire à celle des fractions D10 et D30 avec un volume maximal atteint vers  $R=300$  ; cette valeur de R correspond également au point isoélectrique de la fraction D7. Les interprétations établies pour les fractions D10 et D30 sont donc également valables pour la fraction D7.

Lorsque nous avons comparé les volumes des floccs des trois tailles de NP, nous avons obtenu le résultat présenté sur la Figure 20.

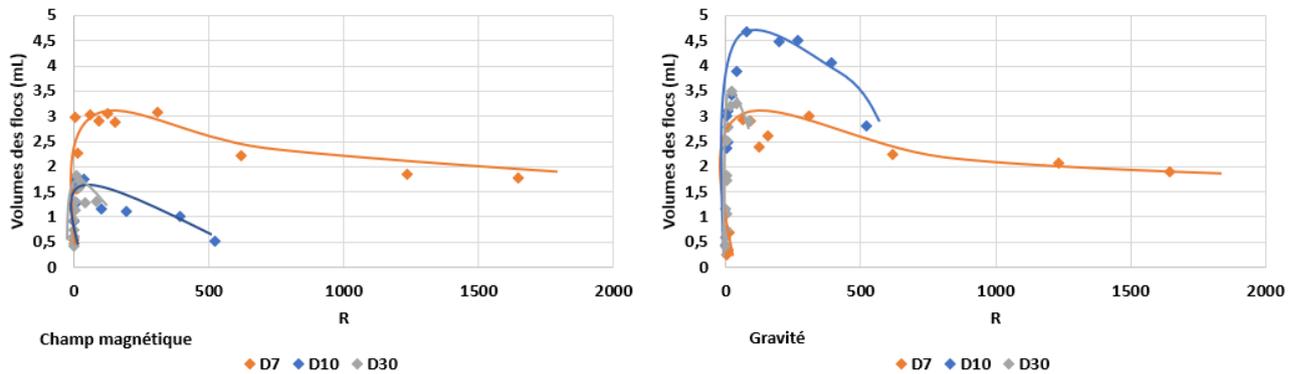


Figure 20 : Comparaison des volumes des floes obtenus pour les trois fractions de NP

Nous constatons que sous H les volumes les plus élevés sont obtenus pour les petites NP D7. En ce qui concerne les deux autres fractions, il semble que les volumes des floes soient assez proches. Dans le cas de la décantation sous G, les volumes les plus élevés sont obtenus pour les NP D10 tandis que des volumes plus faibles sont obtenus pour les NP D7 et D30.

Ces résultats peuvent s'interpréter en termes de compétition entre le désordre structural des floes qui pourrait tendre à augmenter le volume, et les effets de compression des floes induits par la force magnétique et/ou par la gravité. Nous avons démontré précédemment que la force magnétique appliquée aux petites NP D7 était la moins forte, comparée aux deux autres. Cette information pourrait donc expliquer les volumes élevés des floes de la fraction D7 après décantation sous H. Dans le cas de la décantation sous G, les volumes plus faibles obtenus pour les fractions D7 et D30 peuvent s'expliquer respectivement par un désordre structural moins marqué et par un effet de compression dû à la gravité bien plus fort.

Il est également important de noter, que d'autres photos des floes ont été prises à des temps beaucoup long (plusieurs mois). Nous avons alors remarqué que les volumes des floes ont continué d'évoluer et notamment de diminuer pour la plupart des échantillons. On assiste donc sur le long terme, à une compression ralentie des floes, qui indique une évolution lente de leur structure. Nous n'avons pas été plus loin dans l'étude de ce phénomène.

Lorsque nous nous sommes intéressés aux volumes des floccs avec les petites plaquettes d'argile T200 et que nous les avons comparés à ceux établis pour une taille de plaquette d'argile T500, nous avons obtenu le résultat de la Figure 21.

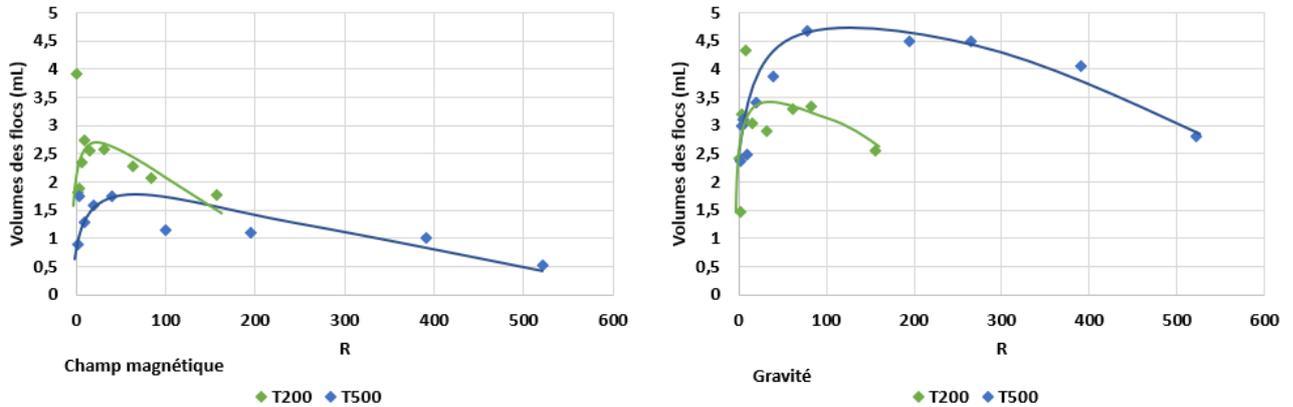


Figure 21 : Comparaison des volumes des floccs obtenus pour les deux tailles de plaquettes d'argile

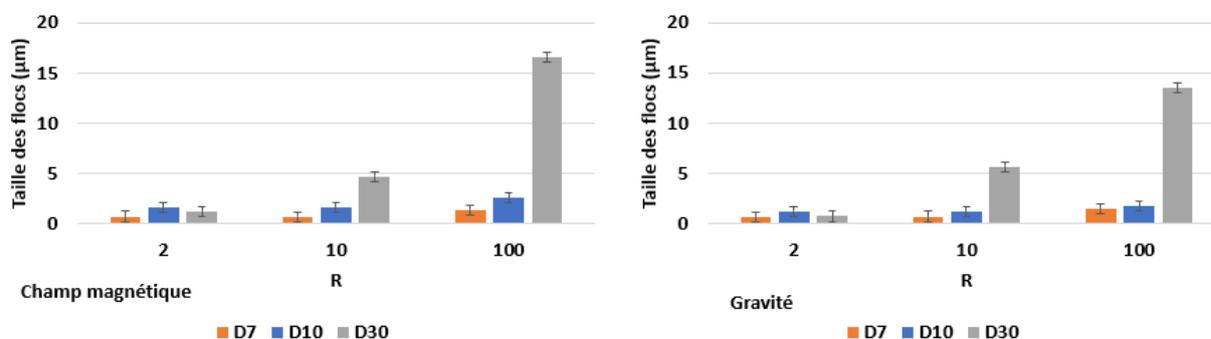
En ce qui concerne les volumes des floccs décantés sous le gradient de champ magnétique, nous constatons clairement ici que les volumes des floccs les plus faibles sont obtenus pour les grandes plaquettes d'argile T500. Par contre, il semble que sous gravité, les plaquettes T500 vont donner les volumes les plus élevés. En comparaison, les floccs avec les plaquettes T200 ont des volumes plus faibles sauf aux faibles valeurs de R.

Il est difficile d'expliquer ces résultats inversés. La gravité qui s'applique sur la fraction T200 est plus faible que sur la fraction T500, tandis que les forces magnétiques sont en théorie égales (cf. Figure 15). Les particules T200 décantent donc globalement plus lentement (cf. Figure 14), ce qui peut expliquer leur plus grand volume sous champ magnétique ou sous gravité à faible R. Cet effet pourrait être accentué par le fait que les floccs T200 semblent peu agrégés et peu compacts (particulièrement à faible R), peut-être en raison du mouvement brownien plus élevé des plaquettes T200. Cependant, la taille des plaquettes T200 étant inférieure à celle des plaquettes T500, cela peut entraîner, si la structure des floccs est identique, un volume global plus faible. C'est peut-être ce qui est observé sous gravité et à R plus élevé.

Pour une étude plus complète, nous nous sommes intéressés à la taille de ces particules de floccs mesurée par granulométrie laser.

### C. Taille des floccs

Ici encore, nous avons présenté nos résultats pour trois valeurs de R équivalentes selon les différentes fractions sur la Figure 22.



**Figure 22 : Comparaison des tailles de floccs obtenus pour les trois fractions de NP (fractions D7, D10, D30)**

Nous constatons dans un premier temps que les tailles des floccs décantés sous gravité sont souvent légèrement plus faibles que celles des floccs décantés sous gradient de champ magnétique. En ce qui concerne l'effet du nombre de NP, lorsque R augmente, la taille des floccs augmente, quelle que soit la taille des NP et le mode de décantation. On note enfin que quel que soit le mode de décantation, lorsque la taille des NP augmente, la taille des floccs augmente également.

Nous rappelons que cette mesure est effectuée après dilution de 20  $\mu\text{L}$  de floccs dans environ 100 mL d'eau MilliQ. Compte-tenu de la dilution, nous pouvons nous demander si ce n'est pas plutôt la force de cohésion des floccs que nous estimons plutôt que leur taille réelle. Cela signifierait que les floccs ayant les tailles les plus importantes n'ont pas été trop affectés par la dilution et ont donc une meilleure cohésion. C'est le cas ici des floccs décantés sous le gradient de champ magnétique. Nous pouvons alors penser que la présence du champ magnétique, par l'effet de la compression plus forte qu'il exerce en fin de décantation, permet de renforcer la cohésion des floccs, d'où la faible augmentation des tailles granulométriques.

Plusieurs interprétations sont possibles pour expliquer l'augmentation de la taille avec le coefficient R. Cela peut résulter d'une augmentation du diamètre des agrégats primaires, liée aux changements structuraux qui interviennent, et ce particulièrement pour les R en

dessous du point isoélectrique (c'est toujours le cas, sauf à R=100 pour la fraction D30). Il peut s'agir aussi d'une augmentation de la cohésion des floccs avec l'augmentation du nombre de NP, soit par la neutralisation progressive des charges de surfaces des plaquettes d'argile, soit par un effet résultant de la compression plus forte du flocc avec l'augmentation de la densité et de la susceptibilité magnétique.

Si nous comparons, à présent, les tailles obtenues pour les différentes fractions, nous remarquons que sauf pour le cas de R=2, les tailles les plus importantes sont obtenues pour la fraction D30, alors que les tailles des floccs des fractions D7 et D10 sont assez similaires, celles correspondant à la fraction D10 étant tout de même un peu plus élevée. La taille des agrégats primaires constituant les floccs semble donc être corrélée à la taille des NP. En particulier, les grosses NP de la fraction D30 pourraient agréger bien plus de plaquettes d'argile autour d'elles. De plus, leur charge de surface plus importante, leur forte densité et leur susceptibilité magnétique élevée pourraient également avoir un effet important sur la cohésion des floccs, d'où les tailles élevées observées. Ces effets pourraient aussi se produire à un plus faible niveau pour la fraction D10.

Nous nous sommes alors intéressés à la petite taille T200 des plaquettes d'argile en comparaison aux grandes plaquettes T500, et nous avons obtenu la Figure 23.

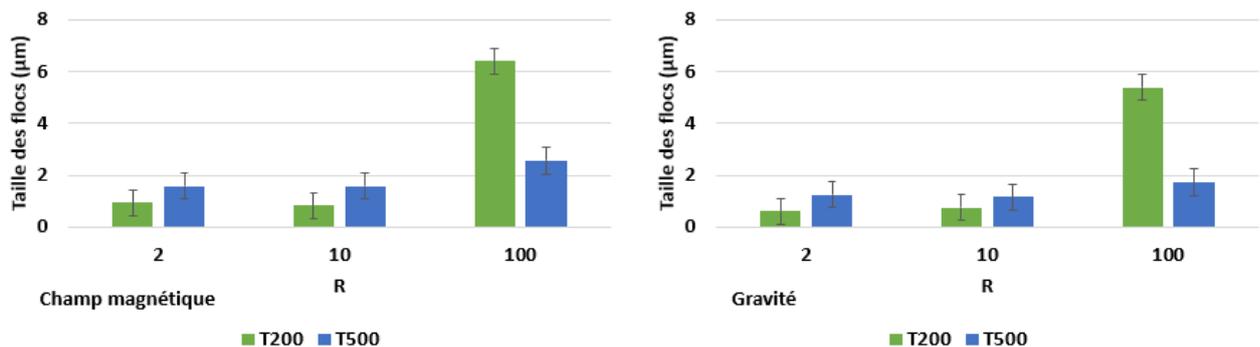


Figure 23 : Comparaison des tailles de floccs obtenus pour les deux tailles de plaquettes d'argile

Ici encore, nous constatons que les tailles des floccs décantés sous le gradient de champ magnétique sont légèrement plus grandes que celles des floccs décantés sous gravité. Nous pouvons encore une fois expliquer cela par le fait que la force magnétique appliquée, conduit à une cohésion plus importante des floccs. De plus, pour les deux fractions d'argile,

les tailles granulométriques augmentent avec R. L'effet semble particulièrement important quand on passe de R=10 à R=100 pour la taille T200. On note enfin que les tailles obtenues pour R=2 et R=10 sont assez similaires et que dans ces deux cas, les tailles de floccs obtenues pour les plaquettes T500 sont plus importantes que celles obtenues pour les plaquettes T200 et cela quel que soit le mode de décantation. Par contre, à R=100, nous avons un inversement de situation et des tailles de floccs bien plus importantes sont obtenues pour les plaquettes T200.

Il semble que pour les faibles valeurs de R, les tailles des floccs soient égales ou légèrement supérieures aux plaquettes d'argile de départ, il est donc normal que les floccs avec les plaquettes T500 aient les tailles les plus importantes. Par contre, cela ne justifie pas l'inversement observé à R=100. Il faut savoir qu'à R=100, le point isoélectrique n'est pas encore atteint pour T500 (R=150) alors que pour les petites plaquettes d'argile T200, ce point est beaucoup plus proche (R= 120). Nous pouvons penser que la cohésion est plus importante autour du point isoélectrique et le fait que nous en soyons plus proches dans le cas des plaquettes T200 expliquerait la taille des floccs plus importante à R=100.

### **V.2.5. Conclusion**

Cette étude complète nous a permis d'avoir une première idée de l'influence de la taille des matériaux de départ sur les quantités de particules floculées et décantées, sur les vitesses de décantation, les charges de surface, les volumes et les tailles granulométriques des floccs. Nous avons pu interpréter une partie des résultats à l'aide de modèles théoriques simples. Nous n'avons pas pu effectuer de caractérisation complète de la structure microscopique de ces nouvelles catégories de floccs (on trouvera toutefois en annexe les résultats de quelques caractérisations microscopiques effectuées sur certains échantillons). Il sera intéressant d'observer maintenant l'influence d'une inversion de la charge de surface des NP sur la floculation et la décantation, en utilisant les mêmes méthodes que précédemment.

## **V.3. Effet de la charge de surface des NP**

Pour cette étude, nous avons choisi d'inverser la charge de surface des NP de maghémite. L'application finale de ce processus de floculation magnétiquement assistée est le traitement des eaux de surface. Or, jusque-là, nous avons travaillé avec des NP nues

chargées positivement qui sont stables seulement à pH acide, ce qui n'est pas nécessairement en adéquation avec une application future (car elle nécessiterait l'ajout d'une faible quantité d'un acide comme  $\text{HNO}_3$ ). Les NP citratées ont la particularité d'être stables à pH neutre ou faiblement basique (pH= 7-8), ce qui est beaucoup plus appréciable pour l'application finale, le pH des eaux de rivière utilisées en potabilisation étant souvent proche de 7. En plus de cela, les NP citratées ont la caractéristique d'avoir une charge négative à leur surface. Les NP et les plaquettes d'argile ont alors la même charge de surface, la floculation dans ce cas précis n'est donc plus possible. Il a alors été nécessaire d'ajouter un polymère cationique, et pour cela nous avons choisi de travailler avec du Polydiallyldiméthyl Ammonium chloride (PDADMAC). Ce polymère va entraîner la floculation des NP et des plaquettes d'argile. Nous pouvons alors nous interroger sur l'intérêt de garder les NP, si c'est le polymère qui est responsable de la floculation des plaquettes d'argile. Dans ce cas précis, les NP sont là pour donner des propriétés magnétiques au floc et lui permettre de décanter plus vite en présence d'un aimant.

Dans cette partie, nous allons commencer par décrire sommairement les NP citratées et le polymère cationique, utilisés comme agents de floculation. Puis nous étudierons l'effet de la variation de la concentration en PDADMAC sur le niveau de floculation et sur la charge de surface des floculats. Enfin, à quantité de PDADMAC optimisée, nous regarderons comment les quantités de matériaux floculés, les vitesses de décantation, le volume et la taille des floccs sont influencés par la quantité de NP citratées.

### **V.3.1. Matériaux de départ**

#### **A. NP citratées**

En ce qui concerne la synthèse des NP citratées D10-C, elle a été effectuée à partir des NP nues D10 selon une procédure décrite au chapitre II. Elles possèdent en phase aqueuse une forte stabilité colloïdale avec un comportement de ferrofluide et nous remarquerons qu'en présence de l'argile beidellitique, la stabilité colloïdale des NP citratées n'est pas modifiée (cf. Figure 24) comme cela a déjà été spécifié.

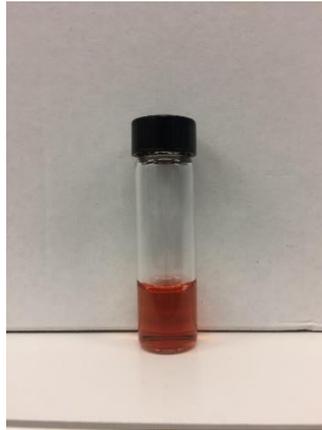


Figure 24 : Mélange ferrofluide citraté/Argile

La stabilité colloïdale des NP de maghémite citratées, en fonction du pH, est très différente de celle des NP de maghémite nues. Ces NP possèdent des anions citrates complexés à leur surface (cf. figure 25.A) et sont caractérisées par un triple  $pK_A$  d'environ 4. La zone de pH permettant la stabilité colloïdale est donc comprise entre des valeurs de pH de 4 et environ 13, ce qui correspond au domaine d'existence des charges négatives des citrates (cf. Figure 25) [5].

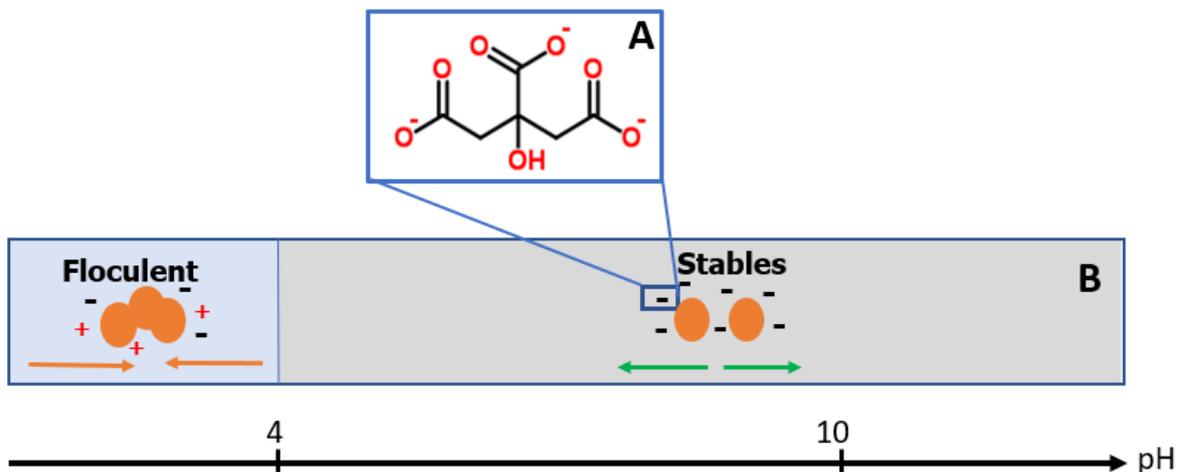


Figure 25 : Anion citraté (A) - Stabilité des NP magnétiques de maghémite citratées (B)

## B. PDADMAC

La structure du PDADMAC est présentée figure 26 ; il s'agit d'un polyammonium quaternaire commercial soluble en phase aqueuse. Nous avons choisi pour notre part un PDADMAC

caractérisé par une masse molaire en nombre de  $M_n=200000 - 350000$  g/mol (ce qui correspond à un degré de polymérisation moyen de 1375 monomères par chaîne).

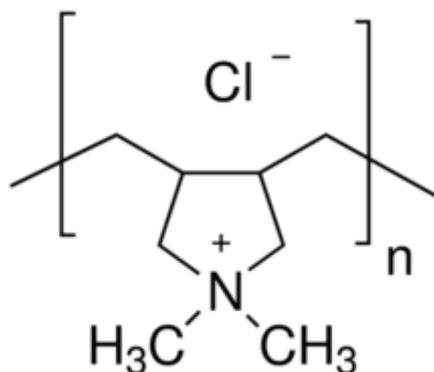


Figure 26 : Structure du PDADMAC

### V.3.2. Variation de la concentration en PDADMAC

Nous avons choisi ici de faire varier deux paramètres : la concentration en PDADMAC et la concentration en NP. La concentration en argile a été fixée à 1,5 g/L. Dans cette première partie, nous nous efforcerons de présenter les résultats des différentes études menées en faisant varier la concentration en PDADMAC. Pour cela, nous avons choisi de travailler à une valeur de R (=rapport NP/argile) comparable aux autres fractions étudiées (R=100).

Nous commencerons cette étude par les résultats des analyses de surnageant après floculation et décantation sous gravité et sous gradient de champ magnétique puis nous décrirons nos résultats concernant la charge de surface des floes.

#### A. Analyse des surnageants

Pour déterminer les quantités de NP et d'argile restant dans le surnageant après décantation, les deux techniques, utilisées jusqu'à maintenant et faisant appel à la spectrométrie UV-Visible, ont été adéquates. Cependant, pour déterminer les quantités de polymère restant dans le surnageant après décantation, nous avons dû utiliser une nouvelle méthode basée sur la mesure du Carbone Organique Total (COT). Le principe de cette technique a été expliqué dans le chapitre II.

Nous avons choisi pour commencer une gamme assez large de concentrations initiales en PDADMAC regroupées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Différentes concentration de PDADMAC utilisée lors de l'étude

[PDADMAC] (g/L)	0,02	0,05	0,075	0,2	0,5	0,75	1	1,5	1,75	2
--------------------	------	------	-------	-----	-----	------	---	-----	------	---

Afin de préparer les floccs, nous avons ici utilisé 3,5 mL de suspension d'argile auxquels nous avons ajouté 3,5 mL d'une dispersion de NP citratées à une concentration telle que  $R=100$ , puis nous avons fini par ajouter 1 mL d'une solution aqueuse de PDADMAC. Comme pour les floccs NP acide/argile, nous avons mélangé l'ensemble en utilisant un vortex pendant 1 min et nous avons laissé décanter pendant 24h sous gradient de champ magnétique et 48h sous gravité.

Les analyses des surnageants, nous ont permis d'obtenir la Figure 27.

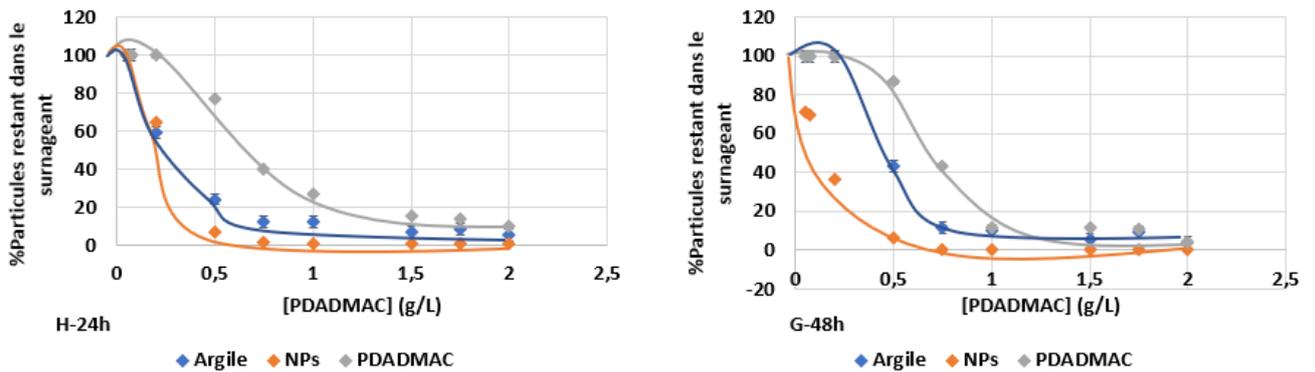


Figure 27 : Résultat des analyses de surnageant de la fraction citratée à concentration de PDADMAC fixée

Nous remarquons dans un premier temps que les courbes obtenues pour les floccs décanterés sous gravité et sous gradient de champ magnétique ont la même allure. Cependant, on note que les résultats des floccs décanterés sous gradient de champ magnétique sont quand même meilleurs. La force magnétique est toujours plus importante que la gravité et c'est pour cela que les résultats sont meilleurs pour les floccs décanterés sous le gradient de champ magnétique.

Il est important de noter que pour de faibles concentrations en PDADMAC, l'essentiel de l'argile, des NP et du PDADMAC reste dans le surnageant. Ce résultat s'explique par le fait que la quantité de PDADMAC utilisée est insuffisante pour faire flocculer les NP et les

plaquettes d'argile. Ce résultat est confirmé par nos observations : pour les échantillons à très faible concentration en PDADMAC, nous ne voyons aucun floc. De manière générale, les quantités de NP, argile et PDADMAC en solution diminuent lorsqu'augmente la concentration initiale en PDADMAC.

Pour la suite, nous souhaitons faire varier la concentration en NP, et pour cela nous devons fixer la concentration en PDADMAC à utiliser. Après analyse des surnageants, nous remarquons que l'optimum commence à une concentration en PDADMAC de 1 g/L et cela pour les 3 constituants du système et quel que soit le mode de décantation. Nous aurions pu choisir la concentration pour laquelle nous avons obtenu les meilleurs résultats, qui serait dans ce cas 2 g/L, mais le PDADMAC n'est pas un polymère très écologique. Nous choisissons donc de travailler à la concentration optimale minimale pour les études de variation de la concentration en NP.

## B. Charge des floes

Parallèlement à l'étude de l'effet de la concentration en PDADMAC sur la floculation/décantation, nous avons pensé qu'il serait intéressant de savoir à quelle concentration de PDADMAC toutes les charges négatives des NP et des plaquettes d'argile sont neutralisées, autrement dit, de savoir où se situe le point isoélectrique des floes lorsque la concentration en PDADMAC varie. C'est ce que nous pouvons déterminer à partir de la Figure 28.

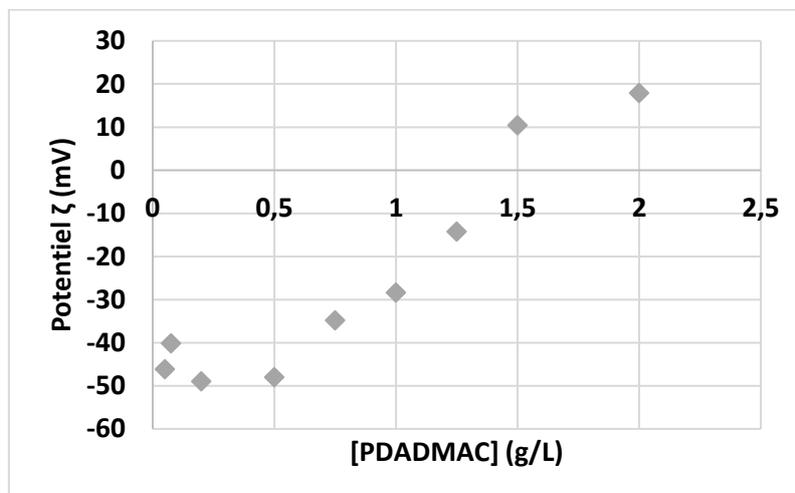


Figure 28 : Evolution du potentiel  $\zeta$  en fonction de la concentration en PDADMAC

Assez logiquement, le potentiel  $\zeta$  des floccs augmente au fur et à mesure que la concentration en PDADMAC augmente. Plus il y a de charges positives apportées par le polymère et plus les charges négatives des NP et des plaquettes d'argile sont neutralisées. Il semble que le point isoélectrique se trouve pour des concentrations en PDADMAC comprises entre 1,25 g/L et 1,5 g/L. Au-delà de ce PIE, la charge des floccs est positive.

Ainsi les études concernant l'effet de la concentration en PDADMAC sur le niveau de floculation/décantation d'une part, sur les charges de surface d'autre part, sont corrélées. On obtient une floculation totale des NP et de l'argile quand la quantité de PDADMAC est proche de la quantité qu'il faut ajouter pour neutraliser l'ensemble des charges de surface des plaquettes et des NP citratées. Notons que ce résultat a déjà été observé dans le cadre d'une étude récente sur la floculation d'argile montmorillonitique par ajout de polymères cationiques appelés ionènes [6].

### **V.3.3. Variation de la quantité de nanoparticules à concentration de PDADMAC fixée**

Comme expliqué précédemment, nous avons choisi de fixer la concentration en PDADMAC à 1 g/L. De la même manière que les autres fractions, nous avons analysé le surnageant après décantation sous gravité et sous gradient de champ magnétique, cela afin de déterminer les quantités de constituants flocculés/décantés en fonction de R. Et nous avons également effectué une étude des vitesses de décantation, des volumes après décantation et des tailles granulométriques des floccs à certaines valeurs de R équivalentes à celles étudiées précédemment,

#### **A. Détermination des quantités de constituants flocculés par analyse des surnageants**

Dans un premier temps, nous avons étudié l'analyse des surnageants des échantillons après décantation sous gravité et sous gradient de champ magnétique. Nous avons obtenu les résultats de la Figure 29.

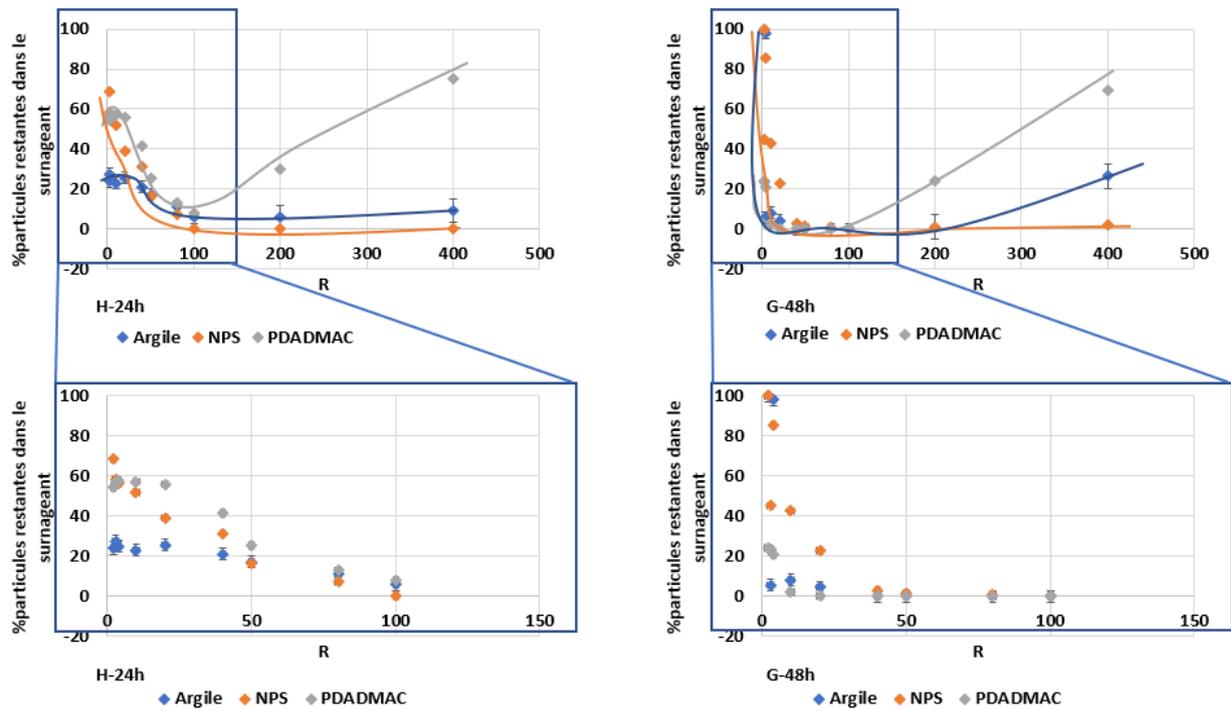


Figure 29 : Résultats de l'analyse de surnageant des NP citratées

On note que pour R compris entre 0 et 80, nous avons une zone de floculation/décantation partielle. On remarque dans cette zone que plus R augmente, plus les quantités d'argile, de PDADMAC et de NP restantes dans le surnageant diminuent, et donc meilleure est la floculation. Néanmoins, il est important de remarquer qu'il reste des quantités très importantes de NP dans le surnageant après décantation sous H ou sous G, alors que la majeure partie de l'argile et une partie importante du PDADMAC ont décanté.

Lorsque  $R > 80$ , nous arrivons dans une zone optimale de floculation avec l'essentiel des NP qui ont floculé et décanté sous H ou sous G.

À partir de  $R = 200$ , l'allure des trois courbes est similaire pour les deux modes de décantation : il semble que nous ayons une légère ré-augmentation de la quantité de NP et surtout de PDADMAC dans le surnageant après décantation.

Par ailleurs, il semble ici qu'à  $R < 80$  nous ayons de meilleurs résultats pour les floccs décantés sous gravité par rapport à ceux décantés sous gradient de champ magnétique. Le fait d'obtenir de meilleurs résultats pour la décantation sous simple gravité par rapport à la décantation sous le gradient de champ magnétique est étrange, surtout que pour  $R > 2$ , la

force magnétique est plus importante que la force de gravité. Une interprétation possible de ce phénomène est que, lors de la décantation, une grande partie des NP n'ont pas le temps de s'adsorber sur les floccs argile/polymère préformés qui décantent trop rapidement et que cette situation est accentuée par la présence du gradient de champ magnétique, ces flocculats possédant tout de même une quantité suffisante de NP pour être sensibles au champ magnétique.

Pour expliquer le fait qu'à  $R < 80$ , le pourcentage de NP dans le surnageant est bien plus élevé que le pourcentage d'argile, nous pouvons avancer qu'il existe une sorte de compétition entre les NP et les plaquettes d'argile lors de la floculation par le polymère. Pour confirmer cela, nous avons analysé, d'une part, un échantillon ne contenant que du polymère et de l'argile et d'autre part, deux échantillons ne contenant que des NP citratées et du polymère à deux concentrations différentes ( $R=200$  et  $R=20$ ) après décantation sous gravité et sous gradient de champ magnétique.

En ce qui concerne l'échantillon polymère/argile, nous voyons clairement la floculation se produire (apparition d'un trouble blanc) et après 48 h sous gravité, on note l'apparition d'un front de décantation net qui confirme la bonne floculation des plaquettes avec le polymère ainsi que leur décantation (qui est plutôt lente).

En ce qui concerne les échantillons NP citratées/polymère, les mêmes résultats sont obtenus quel que soit le mode de décantation. Il semble que pour de faibles quantités de NP ( $R=20$ ), il n'y ait pas de floculation visible, le surnageant est limpide et ce résultat est confirmé par la spectrométrie UV-Visible. Pour une valeur de  $R$  plus importante, un flocc décanté est clairement visible. Ainsi l'interaction polymère/NP citratée est favorisée par une augmentation de la concentration en NP.

En conclusion de ce point, pour de faibles quantités de NP, la floculation avec le polymère est presque inexistante sans les plaquettes d'argile, alors que le polymère floccule très bien avec les plaquettes sans NP. Ce qui nous a poussé à penser que lors du mélange ternaire argile/NP citratée/polymère, à faible valeur de  $R$ , le polymère interagit en priorité avec l'argile, ce qui conduit à un flocc argile/polymère pauvre en NP magnétique et laisse une grande partie des NP dans le surnageant. Nous pouvons penser que la décantation lente

sous gravité de ces floccs permettrait d'entraîner plus de NP citratées, peut-être parce que les NP s'adsorbent très lentement sur les agrégats polymère/argile formés au préalable.

Au fur et à mesure que R augmente, l'interaction polymère/NP est plus favorable : nous atteignons une zone de floculation totale pour les trois constituants. Or, plus il y a de NP dans les flocculats plus ils sont denses et magnétiques expliquant ainsi la meilleure décantation sous gravité ou en présence de l'aimant. Nous pouvons donc penser qu'à partir d'une certaine quantité, les NP jouent bien leur rôle de lest.

Le phénomène observé aux hautes valeurs de R ( $R \geq 200$ ) est d'autant plus étonnant. En effet, malgré le fait que la presque totalité des NP et des plaquettes d'argiles aient décantés, il semble pourtant que le PDADMAC ne décante plus aussi bien. Une hypothèse serait qu'à partir d'une certaine concentration, les NP citratées soient capables de faire flocculer seule l'argile. Mais nous avons vu que lorsqu'on mélange ces deux constituants (à forte concentration), en absence de polymère, il ne se produit pas de floculation.

Cependant, il faut savoir que pour ces valeurs élevées de R, même si la quantité de NP restant dans le surnageant semble faible en pourcentage, ce n'est pas le cas en concentration. Dans cette zone, le surnageant garde une couleur orange caractéristique de la présence de NP. Sachant que nous déterminons la quantité de PDADMAC restant dans le surnageant par Carbone Organique Total (COT), nous nous sommes alors posé la question de l'influence des NP lors de cette analyse. Nous avons donc choisi d'analyser des dilutions de NP citratées par cette méthode. Nous avons clairement observé que même une faible concentration en NP citratées provoque une forte augmentation du COT. Ceci s'explique par la présence dans la suspension des anions citrate en forte quantité, soit sous forme libre soit adsorbés sur les NP.

Compte-tenu des résultats obtenus, il semble que la présence d'un faible excès de NP, gênerait les mesures de COT. Les fortes quantités de PDADMAC calculées pour des hautes valeurs de R ne sont donc pas représentatives de la véritable quantité de polymère restant dans le surnageant mais plutôt du faible excès des NP citratées.

Nous avons pu comparer les zones de floculation des NP nues et citratées comme nous pouvons le voir sur la Figure 30.

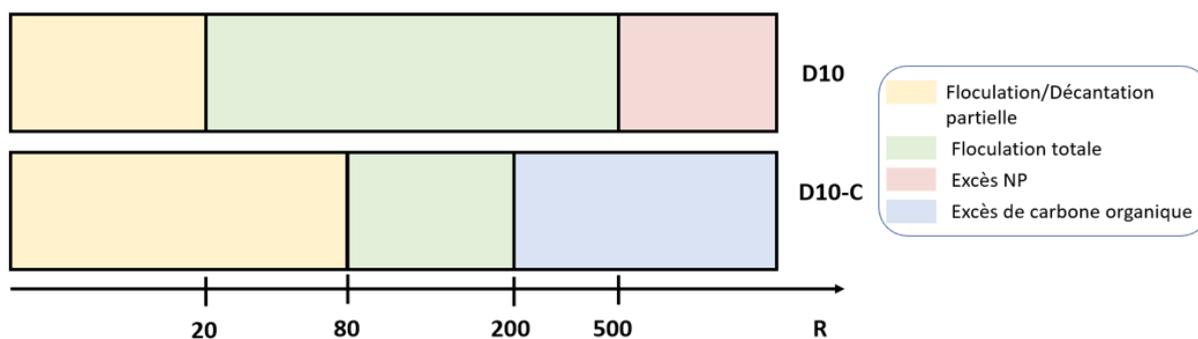


Figure 30 : Comparaison de la floculation/décantation pour les deux types de NP (nues et citratées)

Comme pour les NP nues, on obtient avec les NP citratées en présence de polymère les mêmes types de zones en fonction de R. Mais nous constatons ici que le fait de travailler avec des NP citratées diminue la zone de floculation/décantation optimum. Nous pouvons donc penser que, en comparaison avec la fraction D10, la présence des citrates à la surface des NP et celle du polymère peuvent gêner et ralentir la floculation et la décantation qui en résultent.

Comme expliqué précédemment, la zone de floculation/décantation partielle pour ce nouveau système concerne les 3 éléments mélangés mais plus particulièrement les NP qui ont du mal à flocculer avec le polymère. Ainsi, la largeur plus grande de cette zone par rapport aux NP nues, s'explique par la mauvaise interaction des NP citratées et du polymère.

Par contre, en ce qui concerne la zone d'excès de NP dans le surnageant après décantation, les quantités de NP en excès ne sont pas très importantes en comparaison avec ce qui est observé pour la fraction D10. Etant donné les différents tests effectués, nous considérons qu'il ne s'agit que d'un excès de NP seules dans le surnageant sans inclure le PDADMAC (ceci serait tout de même à vérifier en analysant l'azote total du surnageant).

Maintenant que nous avons une première idée des différents états de floculation de ce nouveau système, nous pouvons passer à l'exploitation des nouvelles caractéristiques des floccs en commençant par les vitesses de décantation.

## B. Vitesses de décantation

De la même manière que pour les nouvelles tailles de NP et de plaquettes d'argile, nous avons décidé de travailler avec trois valeurs équivalentes de R. Après décantation sous gravité et sous le gradient de champ magnétique, nous avons calculé les vitesses initiales de décantation et tracé leur évolution en fonction de R pour les deux modes de décantation. La Figure 31 nous a permis de comparer ces résultats à ceux de la fraction D10. Il est important de noter que la vitesse de décantation sous le gradient de champ magnétique pour la fraction D10-C à R=2 n'a pas pu être calculée. En effet, l'échantillon en question a une décantation atypique pour laquelle la vitesse de décantation initiale n'a pas pu être déterminée.

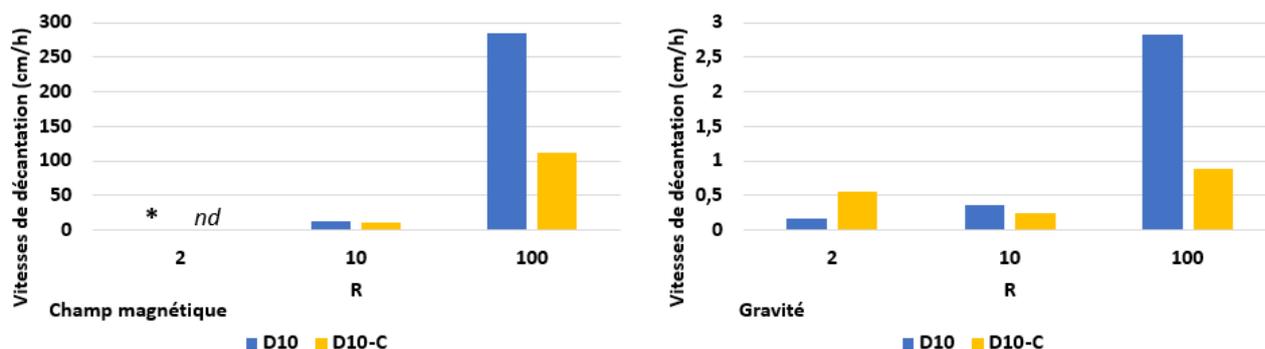


Figure 31 : Comparaison des vitesses de décantation des deux types de NP

nd = non déterminable (D10-C, R=2), \* :  $v = 0,0576$  cm/h (D10, R=2)

Dans un premier temps, nous pouvons affirmer que la décantation sous gradient de champ magnétique est bien plus rapide que la décantation sous gravité pour les deux types de système.

Pour les flocs ayant décanté sous le gradient de champ magnétique, nous constatons que nous avons des vitesses de décantation plus rapides pour la fraction D10, particulièrement à R=100. Nous observons également une augmentation de la vitesse lorsque R augmente pour les deux types de systèmes.

Compte-tenu du fait que les NP citratées interagissent mal avec le floc, il semble que cela leur fasse perdre, en partie, leurs propriétés magnétiques expliquant les plus faibles vitesses de décantation sous le gradient de champ magnétique. Cet effet a été observé à  $R < 80$  (cf.

partie A), mais pourrait également intervenir à  $R=100$ , car même si la floculation/décantation des NP citratées est complète après 24 h en présence de l'aimant, leur adsorption sur les floccs pourrait être assez lente.

En ce qui concerne les floccs ayant décanté sous la seule gravité, nous observons deux tendances. Pour  $R=2$ , les vitesses sont très lentes mais il semble que nous ayons une vitesse de décantation plus rapide pour la fraction D10-C que pour la D10. Par rapport à la fraction D10, le faible nombre de NP à  $R=2$  fait qu'elles ont très peu d'influence sur la floculation/décantation. La présence du polymère pour la fraction D10-C est donc un avantage. Alors que lorsque  $R$  augmente, la vitesse de décantation de la fraction D10 redevient la plus rapide. Nous savons que l'ajout de davantage de NP nues, entraîne une augmentation de la densité qui fait que les vitesses de décantation, sous  $G$ , sont de plus en plus rapides. Or, il semble que la présence du polymère dans le système ne permette pas cette augmentation de densité comme nous aurions pu le penser. La vitesse de décantation sous  $G$ , pour la fraction D10-C, diminue donc quand on passe de  $R=2$  à  $R=10$  avant de ré-augmenter modérément quand on passe de  $R=10$  à  $R=100$ . En comparaison avec la fraction D10, les floccs de la fraction D10-C semblent avoir une plus faible compacité et donc une structure très différente. Si nous ajoutons à cela, la faible densité du polymère et la mauvaise interaction des NP avec le flocc formé, cela n'aide pas non plus à avoir des vitesses de décantation élevées sous  $G$ .

De la même manière que précédemment, nous nous sommes, ici, aussi intéressés aux volumes des floccs après décantation sous gravité et sous gradient de champ magnétique.

### **C. Volumes de floccs**

Pour cette fraction de NP citratées, les photos ont tout d'abord été prises selon la procédure normale, c'est-à-dire après 3 jours en décantation sous gradient de champ magnétique, et 2 semaines en décantation sous gravité. Les résultats ont semblé très cohérents pour le champ magnétique. Par contre, pour les floccs décantés sous gravité, c'était nettement plus chaotique et nous n'avons pas pu dégager de tendance claire pour les volumes de floccs en fonction de  $R$ . C'est pour cela qu'exceptionnellement, nous avons choisi de présenter les résultats des échantillons décantés, après 1 mois et demi sous gravité. Comme pour les

vitesse de décantation, nous avons tracé l'évolution de ces volumes de floccs, après décantation, en fonction de R, en comparant les résultats à ceux de la fraction D10. Nous avons obtenu alors le résultat de la Figure 32.

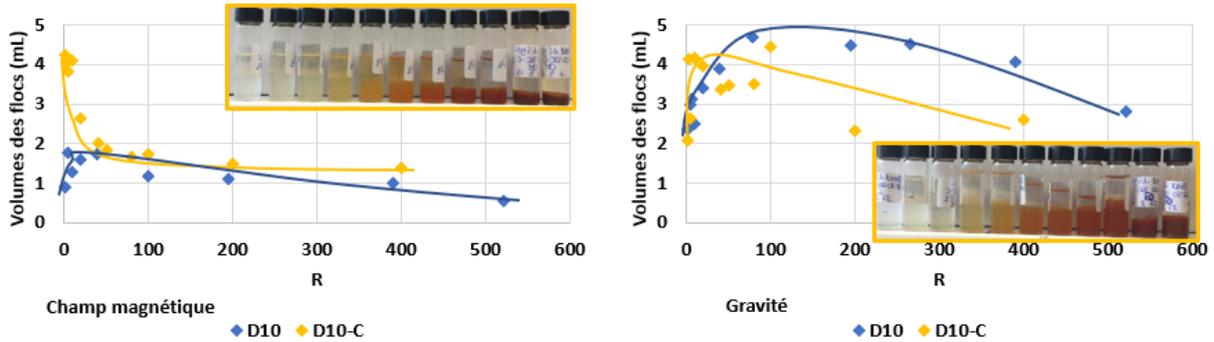


Figure 32 : Comparaison des volumes des floccs en fonction de l'utilisation des deux types de NP

En ce qui concerne les floccs décantés sous le gradient de champ magnétique, nous observons que les volumes de floccs de la fraction D10-C diminuent lorsque R augmente. Un résultat confirmé par l'image présente sur le graphique. De plus, ces volumes semblent être plus importants que les volumes de la fraction D10 et ce quelle que soit la quantité de NP. Pour la fraction D10-C, il semble que l'effet de compression, dû à la force magnétique croissante quand R augmente, soit le seul paramètre dominant. On remarquera que les floccs polymère/argile obtenus à très faibles valeurs de R sont très peu magnétiques et décantent très lentement (surtout sous l'effet de la gravité) : leur volume à 72 h est donc assez élevé.

Par contre, pour les floccs décantés sous gravité, il semble que malgré le temps de décantation d'un mois et demi, nous n'ayons pas encore atteint un équilibre pour tous les échantillons et nous observons deux volumes maximaux au lieu d'un seul comme pour la fraction D10. On note, toutefois, que pour les faibles valeurs de R, les volumes sont comparables à ceux observés pour les NP nues, tandis qu'à plus forte valeur de R, les volumes sont plus petits. Mais il est difficile d'effectuer des comparaisons, compte-tenu des temps de décantation différents.

Encore une fois, pour aller plus loin que l'analyse des volumes des floccs, nous nous sommes intéressés à la taille de ces floccs toujours en utilisant un granulomètre laser.

## D. Taille des floccs

Pour finir ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus lors de la mesure des tailles des floccs, pour trois valeurs équivalentes de R, après décantation sous gravité et sous gradient de champ magnétique. Et nous avons comparé ces résultats aux tailles obtenues pour la fraction D10 comme on peut le voir sur la Figure 33.

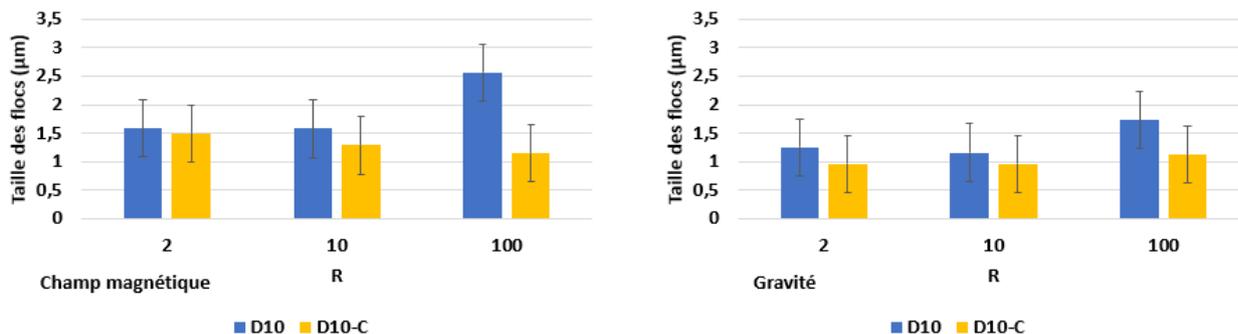


Figure 33 : Comparaison des tailles de floccs pour les deux types de NP

Nous remarquons, dans un premier temps, que les tailles obtenues pour les NP nues sont légèrement plus grandes que celles obtenues pour la fraction citratée. Et cela, quels que soient le mode de décantation ou la quantité de NP.

Comme pour la fraction D10, nous observons, pour la fraction D10-C, une légère différence entre les floccs décantés sous gravité et ceux décantés sous gradient de champ magnétique. Il semble que les tailles des floccs décantés sous gradient de champ magnétique soient légèrement plus grandes que celles des floccs décantés sous gravité. Une particularité notable de la fraction D10-C est qu'il ne semble pas y avoir d'influence de R sur la taille des particules.

Compte-tenu de l'allure des floccs de la fraction citratée, et de leur faible compacité, nous pouvons penser que les floccs auraient une taille plus importante. Mais les résultats montrent le contraire. Nous rappelons qu'il est nécessaire de diluer les floccs avant de mesurer leur taille. La seule conclusion que nous puissions donc tirer de ces résultats est la plus faible cohésion des floccs, et cela quels que soient la quantité de NP ou le mode de décantation.

## **V.4. Conclusion**

L'objectif de cette étude était de mettre en avant l'influence de la taille des matériaux de départ, mais également, de leur charge de surface sur le processus de floculation. Pour cela, nous avons choisi de travailler avec deux nouvelles tailles de NP : la fraction D7 et la fraction D30 ainsi qu'une nouvelle taille de plaquettes d'argile : la fraction T200. Puis, nous avons travaillé avec des NP de maghémite citratées de charge inverse à celle des NP nues en combinaison avec un polymère cationique.

Concernant l'effet de la taille des particules, nous avons d'abord regardé l'influence du rapport NP/argile (paramètre R) sur les quantités de matériaux floculés. Nous avons toujours identifié l'existence de trois zones de floculation distinctes en fonction de R : une zone de floculation/décantation partielle à faible R, une zone de floculation/décantation totale aux valeurs centrales de R et une zone d'excès de NP dans le surnageant après décantation à R élevé.

Nous avons remarqué qu'en augmentant la taille des NP, les bornes de ces zones de floculation étaient changées, notamment au niveau de la borne inférieure. En effet, une augmentation de la taille des NP signifie que moins de NP sont nécessaires pour atteindre la floculation totale des plaquettes d'argiles. En ce qui concerne les plaquettes d'argile, un résultat similaire est obtenu. En effet, nous avons observé que pour les petites plaquettes d'argile, la zone de floculation totale était atteinte avec des quantités de NP plus faibles que pour les grandes plaquettes d'argile. En outre, nous avons montré que les effets de la taille des matériaux de départ, sur les valeurs des limites des zones de floculation, peuvent être, en grande partie, expliqués par des modèles géométriques relativement simples.

Après avoir étudié les différentes zones de floculation, nous nous sommes intéressés aux vitesses de décantation de ces floes. Et pour cela, nous avons travaillé à trois valeurs équivalentes de R. Nous nous sommes rendus compte, ici aussi, que la taille des matériaux de départ avait une influence sur ces vitesses de décantation. En particulier, quel que soit le mode de décantation utilisé, la vitesse de décantation augmente drastiquement lorsque la taille des NP augmente. Pour les plaquettes d'argile, ici encore, une diminution de la taille des plaquettes entraîne habituellement une diminution des vitesses de décantation. La

détermination des forces magnétique et de gravité à partir d'un modèle structural simple, pour les agrégats NP/argile, nous a permis d'expliquer qualitativement les tendances observées.

Comme pour le premier système étudié au chapitre III, l'évolution de la charge des floccs en fonction de la quantité de NP a été abordée ici. Et nous avons remarqué que plus la taille des NP augmentait, plus leur charge de surface et leur capacité à recouvrir les charges négatives des plaquettes étaient importantes, et donc plus le point isoélectrique était atteint avec un faible nombre de NP. De même, la diminution de la taille des argiles conduit à une diminution du nombre de NP nécessaires à la neutralisation.

Nous avons par la suite étudié l'évolution des volumes des floccs après décantation en fonction de la taille des matériaux de départ. Les profils des courbes donnant le volume en fonction de R sont similaires pour les trois tailles de NP. De plus, nous avons remarqué que les floccs préparés avec les petites NP avaient les volumes finaux les plus élevés sous H, tandis que la taille centrale de NP conduisait aux volumes finaux les plus élevés sous G. Les tendances observées pourraient résulter d'une compétition entre le désordre structural dans l'empilement des plaquettes, lié à l'ajout de NP (qui conduirait à une augmentation du volume des floccs) et les effets de compression des volumes dus à la gravité ou à la force magnétique. Pour les plaquettes d'argile, nous avons obtenu deux tendances complètement inversées sous gravité et sous champ magnétique. Pour la décantation sous G, les petites plaquettes donnent souvent les volumes les plus faibles tandis que pour la décantation sous H, les floccs préparés avec les grandes plaquettes d'argiles donnent les volumes les plus faibles.

Pour aller plus loin, nous nous sommes également intéressés à la taille granulométrique de ces floccs après décantation. Ici encore, nous avons choisi de travailler avec trois valeurs équivalentes de R. Et nous avons mis en avant encore une fois que l'augmentation de la taille des NP entraînait une augmentation de la taille des floccs et cela quels que soient le mode de décantation ou encore la quantité de NP dans le système. Nous avons interprété ce résultat de plusieurs manières : l'augmentation de la taille des NP peut provoquer un renforcement de la taille des agrégats primaires ou la cohésion dans les floccs. Concernant les plaquettes d'argile, la tendance est moins frappante. Nous avons remarqué qu'une

diminution de la taille des plaquettes d'argile entraînait une diminution de la taille des floccs mais uniquement pour de faibles quantités de NP dans le système. L'effet inverse est observé à plus forte valeur de R.

Pour finir, nous avons choisi d'inverser la charge de surface des NP, donc de travailler avec des NP citratées avec une charge négative à la surface. Dans ce cas précis, pour faire flocculer le système, l'ajout d'un polymère cationique, le PDADMAC, a été nécessaire. Nous avons étudié dans un premier temps un système dans lequel les quantités de NP et d'argile étaient fixées tandis que la quantité de PDADMAC variait. Cela nous a permis de mettre en avant la concentration minimale et optimale de PDADMAC permettant la floculation du système correspondant approximativement à la neutralisation, par le polymère, de toutes les charges négatives des NP et de l'argile.

Une fois cette concentration connue, nous avons fait varier la quantité de NP. En ce qui concerne les zones de floculation, nous avons retrouvé les trois mêmes zones en fonction de R : la zone de floculation/décantation partielle, la zone de floculation/décantation totale et la zone d'excès de NP dans le surnageant après décantation. Mais nous avons remarqué ici qu'il n'y avait floculation/décantation totale que pour une gamme de R très petite. Ce résultat s'explique par l'interaction relativement mauvaise entre les NP citratées et le polymère, particulièrement à faible concentration en NP. Il nous a alors semblé que l'ajout du polymère et des NP citratées compliquait et gênait considérablement la floculation, et ce, pas seulement au niveau de la réduction de la zone de floculation optimale. En effet, les vitesses de décantation sont plus faibles pour les NP citratées. Quant aux volumes de floccs, nous avons souvent trouvé des valeurs plus élevées que pour les NP nues. Nous avons aussi montré que les volumes de flocc diminaient fortement avec le paramètre R après décantation sous H.

Pour terminer, nous pourrions essayer de dégager quelques idées générales pouvant servir à l'application de la floculation/décantation magnétiquement assistée pour le traitement de l'eau. Nous montrons que l'augmentation de la taille des NP nues (cas de la fraction D30) semble plutôt favorable, aussi bien en termes de diminution des quantités de NP à ajouter pour obtenir une floculation complète, que de l'amélioration des vitesses de décantation, de la diminution des volumes de floccs et de l'augmentation de leur cohésion. Si la taille des

particules devant flocculer diminue faiblement (on reste dans des ordres de grandeurs de la centaine de nm), cela semble conduire à diminuer la quantité de NP nécessaires à la floculation ; ce qui est un point positif. Par contre, les vitesses de décantation et les volumes des floccs semblent plutôt diminuer, ce qui est défavorable. Enfin, le remplacement des NP chargées positivement par des NP chargées négativement et un polymère cationique semble défavorable à tous les niveaux. On trouvera en annexe une illustration de l'applicabilité de certains de ces principes avec la floculation/décantation d'un système réel : l'eau de la Seine.

## Bibliographie

- [1] O. Horner, S. Neveu, S. de Montredon, J.-M. Siaugue, et V. Cabuil, « Hydrothermal synthesis of large maghemite nanoparticles: influence of the pH on the particle size », *J. Nanoparticle Res.*, vol. 11, n° 5, p. 1247–1250, 2009.
- [2] E.-N. Paineau, « Transitions de phases dans les argiles: influence de la minéralogie et de la morphologie: comportement sous écoulement et sous champs », PhD Thesis, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2011.
- [3] F. Gazeau, F. Boué, E. Dubois, et R. Perzynski, « Static and quasi-elastic small angle neutron scattering on biocompatible ionic ferrofluids: magnetic and hydrodynamic interactions », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, n° 15, p. S1305, 2003.
- [4] L. Bailey, H. N. Lekkerkerker, et G. C. Maitland, « Smectite clay–inorganic nanoparticle mixed suspensions: phase behaviour and rheology », *Soft Matter*, vol. 11, n° 2, p. 222–236, 2015.
- [5] N. Fauconnier, A. Bee, J. Roger, et J. N. Pons, « Adsorption of gluconic and citric acids on maghemite particles in aqueous medium », in *Trends in Colloid and Interface Science X*, Springer, 1996, p. 212–216.
- [6] Y. Sakhawoth, « Flocculation - Formation et structure des agrégats entre les chaînes de polyélectrolytes et colloïdes argileux », phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017.

# **Conclusion Générale**



L'objectif de ce travail était l'étude de la floculation et de la décantation magnétiquement assistée de suspensions modèles composées de plaquettes d'argile beidellitiques purifiées et de NP magnétiques de maghémite synthétiques. Il s'agissait de mettre en avant les paramètres physicochimiques qui influent sur la formation des floccs, d'étudier l'effet de la présence du gradient de champ magnétique résultant de l'aimant sur la décantation de ces floccs, et enfin d'avoir une idée de la structure de ces matériaux à différentes échelles.

L'étude bibliographique préliminaire nous a permis de définir ce qu'est la floculation et quels sont les processus de séparation magnétique applicables au traitement de l'eau mais surtout de situer notre travail par rapport à la littérature et aux procédés industriels déjà existants. En particulier, le procédé SIROFLOC développé et industrialisé par les australiens utilise la floculation avec une étape de séparation magnétiquement assistée, cependant il n'existe pas d'étude sur les floccs formés et sur les particules utilisées. Par ailleurs, plusieurs systèmes modèles argile/NP magnétiques ont d'ores et déjà été étudiés dans la recherche académique mais les paramètres étudiés qui influent la structure des matériaux sont souvent succincts et les floccs formés sont surtout étudiés en phase sèche.

Nous avons donc choisi d'étudier la floculation d'un nouveau système modèle composé de NP magnétiques de maghémite, d'une dizaine de nm, qui ont été synthétisées grâce au procédé Massart et d'une suspension d'argile beidellitique purifiée, de quelques centaines de nm. Ces deux matériaux ont été triés en taille.

Une étude a été menée sur un premier mélange composé d'argile beidellitique de 500 nm chargée négativement et de NP magnétiques de maghémite de 10 nm chargées positivement. Au préalable, nous avons commencé par effectuer la caractérisation complète de ces deux types de matériaux. Par la suite, il était important de fixer certains paramètres comme le pH de préparation des dilutions de NP, le temps de mélange des floccs et les temps de décantation sous le gradient de champ magnétique ou sous simple gravité. A la suite de cette étude préliminaire, nous avons choisi de travailler à un pH égal à 3 pour la dilution des NP et nous avons fixé des temps de décantation de 24h en présence de l'aimant et 48h sous gravité. Cela, après avoir mélangé les deux matériaux à l'aide d'un agitateur vortex pendant 1 min. Puis, l'analyse des différents surnageants, en fonction du rapport initial NP/argile (paramètre R) et suite à la décantation des floccs, sous gravité ou sous champ magnétique, nous a permis de mettre en place un diagramme de phase métastable permettant de mettre

en évidence une zone de floculation et de décantation totale pour des valeurs de R comprises entre 521 et 20. A faible valeur de R, la floculation de l'argile et/ou la décantation des floccs sont partielles, tandis que pour des valeurs élevées de R, on observe un excès de NP dans le surnageant après décantation. A ce niveau-là, nous n'avons pas observé de réelle différence entre les floccs décantés sous gravité et ceux décantés sous le gradient de champ magnétique.

L'étude des vitesses de décantation des floccs, quant à elle, nous a démontré l'efficacité du gradient de champ magnétique. En effet, nous avons observé une décantation initiale jusqu'à 200 fois plus rapide pour les floccs décantés sous le gradient de champ magnétique par rapport à ceux décantés sous l'effet unique de la gravité. De manière générale, les vitesses s'accroissent et la différence gravité /champ augmente avec le rapport R, c'est-à-dire quand on augmente la quantité de NP. Grâce à la mesure du potentiel zêta des floccs, nous avons également déterminé la valeur de R pour laquelle nous avons le point isoélectrique ; le point isoélectrique est atteint pour une valeur de  $R=130$ . Ce paramètre nous a permis par la suite d'expliquer certains résultats concernant les volumes des floccs après décantation et leur taille moyenne mesurée par granulométrie laser. Nous avons montré en particulier que les volumes comme les tailles semblent augmenter jusqu'à des valeurs de R proches de celle correspondant au point isoélectrique ; ce qui pourrait être lié à une augmentation du désordre dans l'empilement des plaquettes d'argile et à une augmentation des forces de cohésion entre particules. Ces paramètres diminuaient au-delà de cette valeur de R ; ce qui pourrait être lié à une augmentation des effets de compression des floccs, dus à leur densité et à leur susceptibilité magnétique croissante et à une diminution des forces de cohésion entre particules due à la présence de charges de surface positives .

Par la suite, nous nous sommes intéressés à la structure microscopique de ces floccs, et pour cela, nous avons fait appel à de nouvelles techniques de caractérisations multi échelles. La diffraction des rayons X nous a donné une première idée du devenir des différentes phases correspondant aux matériaux de départ et a montré qu'à l'état sec l'empilement régulier des plaquettes était perdu lorsque R augmentait. Puis la cryo-MET nous a permis d'observer la disposition plutôt régulière des NP sur les plaquettes d'argile et l'existence de différents modes d'empilement. Mais ce n'est que grâce à la diffusion des rayons X et des neutrons aux

petits angles (SAXS et SANS) ainsi qu'à l'imagerie optique que nous avons pu mettre en avant le caractère fractal des agrégats de floccs. Les techniques de diffusion des rayons X ont aussi montré l'existence à forte valeur de R de modulations potentiellement attribuables à des feuillets d'argiles "intercalés" par des nanoparticules.

Pour aller plus loin, nous avons également fait varier la taille et la charge de surface des matériaux de départ. Cela, afin d'évaluer l'influence de ces deux paramètres sur les niveaux de floculation, les vitesses de décantation et la structure des floccs. Ici encore, nous avons pu mettre en avant l'intérêt de l'utilisation du gradient de champ magnétique pour l'étape de décantation. Mais surtout le fait de changer la taille des NP a conduit à modifier les valeurs de R constituant les bornes de la zone de floculation-décantation totale, ce qui a été expliqué par de simples effets géométriques. Par ailleurs, les vitesses de décantation, les charges de surface, les volumes après décantation et les tailles granulométriques sont fortement modifiés par le changement de taille des NP ou des plaquettes d'argile.. De manière générale, l'augmentation de la taille des NP semble être plutôt bénéfique car elle permet de diminuer le nombre de NP nécessaire à la floculation complète, d'améliorer les vitesses de décantation et d'augmenter la cohésion des floccs. La diminution de la taille des plaquettes d'argiles conduit, quant à elle, à une diminution du nombre de NP nécessaire à la floculation mais conduit à diminuer les vitesses de décantation et fait décroître la cohésion des floccs (sauf à forte valeur de R).

L'inversion de la charge de surface des NP par adsorption d'anion citrate nous a permis, quant à elle, de travailler à pH neutre ou faiblement basique. Compte-tenu que l'application finale est la potabilisation, il est plus judicieux de travailler au pH de l'eau à traiter plutôt qu'à pH acide. Les résultats que nous avons obtenus en termes de floculation de l'argile grâce à l'ajout d'un polymère cationique, le PDADMAC, sont encourageants et intéressants sur le plan fondamental. On note en particulier un mécanisme de floculation très différent que celui observé pour les NP cationiques mais le procédé semble moins efficace : la zone de floculation/décantation optimale n'est obtenue que pour une gamme de R très petite, les vitesses de décantation sont plus faibles, la cohésion des floccs diminue et leur volume augmente. Ces résultats pourraient être expliqués par l'interaction relativement faible entre le polymère cationique et les NP citratées.

Ce travail n'a été effectué que sur un type de système modèle composé d'argiles beidellitiques et de NP magnétiques de maghémite. Il aurait été intéressant de travailler avec différents types d'argiles ayant différentes charges de surface, voire aucune charge de surface, comme par exemple des smectites, telles que la montmorillonite, caractérisées par un défaut de valence dans le feuillet octaédrique, des vermiculites ou des illites à forte densité de charge ou des argiles T-O non chargées comme la kaolinite. Par ailleurs, l'étude sur l'effet de la taille des plaquettes et des NP est incomplète. Que se passerait-il, si la taille des plaquettes d'argile diminue encore jusqu'à des diamètres inférieurs à 100 nm ? Que se passerait-il, si on augmentait la taille des NP au-delà de 30 nm ? Quant aux résultats obtenus en inversant la charge des NP, ils pourraient être améliorés en changeant la nature du polymère utilisé comme agent de floculation, notamment avec l'utilisation d'un biopolymère cationique comme le chitosane qui est issu des coquilles de crustacés.

Une étude plus poussée de la structure de ces floccs est également envisageable, en effet, le SAXS, le SANS et l'imagerie optique nous ont permis de proposer une dimension fractale pour les floccs mais comme stipulé dans le chapitre IV, il manque une partie de l'échelle du vecteur de diffusion  $q$  qui correspond à la microscopie X et qui nous permettrait réellement d'affirmer que nous avons effectivement affaire à une dimension fractale. D'autre part, certaines techniques de caractérisation macroscopiques pourraient apporter des informations additionnelles sur la structure des floccs. En particulier, il pourrait être intéressant d'effectuer des études rhéologiques et d'étudier la biréfringence des floccs grâce à la lumière polarisée. Cette dernière technique pourrait permettre de mettre en évidence des effets éventuels d'anisotropie, en absence ou en présence du champ magnétique, ces effets n'ont pas été prouvés par les méthodes que nous avons utilisées. De plus, une étude structurale plus complète est également nécessaire pour les floccs formés à partir des nouvelles tailles de NP et de plaquettes d'argile (des résultats partiels sont toutefois présentés en annexe).

De plus, ce travail a été réalisé sur des volumes très faibles (8 mL), il aurait également été intéressant de travailler « en batch » sur des volumes plus importants, étape nécessaire pour pouvoir appliquer ce procédé, par la suite sur des systèmes réels. Cette dernière étape reste la finalité de ce travail. L'application de la floculation magnétiquement assistée sur un système réel a été possible sur les eaux de la Seine. Les résultats sont regroupés en Annexe.

Nous avons pu tester les NP nues ainsi que les NP citratées et obtenu des résultats très intéressants.

Pour cette étude, une connaissance plus poussée de la composition de l'eau de la Seine ainsi que des colloïdes qu'elle contient, est toutefois nécessaire. De plus, nous pensons que d'autres techniques de caractérisation que celles que nous avons utilisées (cf. Annexe) seraient utiles pour parfaire ces travaux. Nous pensons, en particulier, au dosage de l'azote qui a une grande importance, sachant que de faibles quantités d'acide nitrique sont toujours ajoutées avec les NP magnétiques.

Cependant, nous pouvons penser que passer directement de l'étude d'un système modèle composé d'un seul type de particules colloïdales à éliminer (dans notre cas la beidellite), à un système réel aussi complexe que l'eau de la Seine revient à brûler les étapes. Nous pourrions envisager l'étude d'un système intermédiaire, peut-être une eau constituée de deux ou trois particules colloïdales à éliminer, par exemple un système constitué par un mélange d'acide humique et d'argile, deux substances très présentes dans les eaux de rivière.



# **Annexes**

## Table des matières

Annexe 1 : Vitesses de décantation du système modèle argile/NP magnétiques T500/D10 - Variation de la concentration en argile.....	260
1. Introduction.....	260
2. Effet de la variation de la concentration en argile du système T500/D10 à R=10 .....	260
Annexe 2 : Caractérisation microscopique des floccs préparés avec les NP magnétiques D30 ou avec les argiles T200.....	262
1. Introduction.....	262
2. Diffusion des neutrons aux petits angles .....	262
2.1 Présentation des résultats concernant le système D30 + T500.....	262
2.2. Présentation des résultats du système D10 + T200.....	263
3. Imagerie optique .....	264
3.1 Présentation des résultats du système D30 + T500.....	264
3.2. Présentation des résultats du système D10 + T200.....	266
4. Conclusion .....	267
Annexe 3 : Application de la floculation magnétiquement assistée à un système réel : La Seine .....	268
1. Introduction.....	268
2. Floculation magnétiquement assistée avec les NP nues .....	269
2.1. Turbidité .....	269
2.2. Concentration en fer .....	271
2.3. Carbone organique total .....	272
2.4. Conclusion .....	273
3. Floculation magnétiquement assistée avec les NP citratées et le polymère cationique .....	273
3.1 Turbidité .....	273
3.2. Concentration en fer .....	275
3.3. Carbone organique total .....	276
3.4. Conclusion .....	277
4. Conclusion .....	277

## Liste des figures

Figure 1 Evolution des vitesses de décantation des floccs correspondant aux trois concentrations en argile sous gravité et sous le gradient de champ magnétique. ....	260
Figure 2 Décantation chaotique des échantillons préparés avec une concentration en argile = 0,15g/L.....	261
Figure 3 Courbes de diffusion des neutrons des floccs T500/D30 décantés sous gravité .....	262
Figure 4 Comparaison des courbes de diffusion des neutrons des deux tailles de NP .....	263
Figure 5 Courbe de diffusion des neutrons des floccs T200/D10 décantés sous gravité .....	264
Figure 6 Comparaison des courbes de diffusion des neutrons des floccs préparés avec les deux tailles d'argile .....	264
Figure 7 Courbes de diffusion des floccs T500/D30 décantés sous gravité .....	265
Figure 8 Comparaison des courbes de diffusion des floccs préparés avec les deux tailles de NP .....	265
Figure 9 Courbes de diffusion des floccs T200/D10 décantés sous gravité, à différentes valeurs de R.....	266
Figure 10 Comparaison des courbes de diffusion des floccs préparés avec les deux tailles d'argile.....	267
Figure 11 Evolution de la turbidité de l'eau de la Seine après décantation, en fonction de la concentration en nanoparticules .....	270
Figure 12 Evolution de la quantité de fer dans le surnageant après décantation.....	271
Figure 13 Evolution du COT des surnageants après décantation .....	272
Figure 14 Evolution de la turbidité de l'eau de la Seine après décantation .....	274
Figure 15 Evolution de la quantité de fer dans le surnageant après décantation.....	275
Figure 16 Evolution du COT des surnageants après décantation des échantillons préparés avec des NP citratées .....	276

# Annexe 1 : Vitesses de décantation du système modèle argile/NP magnétiques T500/D10 - Variation de la concentration en argile

## 1. Introduction

Nous avons abordé dans le chapitre III, l'étude des vitesses de décantation des floccs du système modèle argile T500/NP magnétiques D10.

Nous avons présenté les vitesses de décantation dans le cas d'une concentration en argile fixée à 1,5g/L. Deux autres concentrations en argile ont été étudiées mais n'ont pas été présentées dans le chapitre III. Nous nous proposons ici d'exposer les résultats préliminaires obtenus aux concentrations en argile de 0,15g/L et 7,5g/L après décantation sous gravité et sous le gradient de champ magnétique à ce à R=10.

## 2. Effet de la variation de la concentration en argile du système T500/D10 à R=10

Nous présentons ici la variation de la vitesse de décantation à R = 10 pour les trois concentrations en argile : 1,5g/L ; 0,15g/L et 7,5g/L.

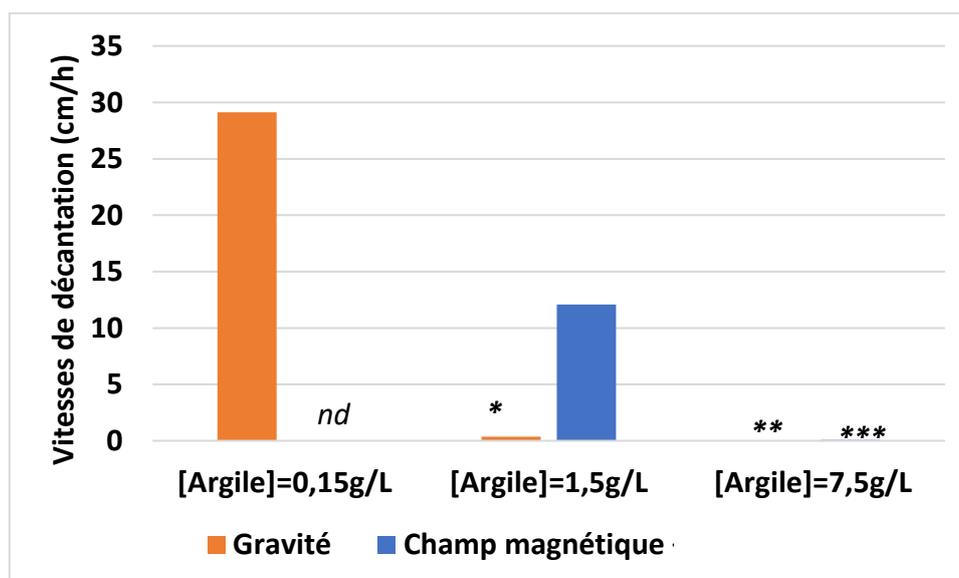
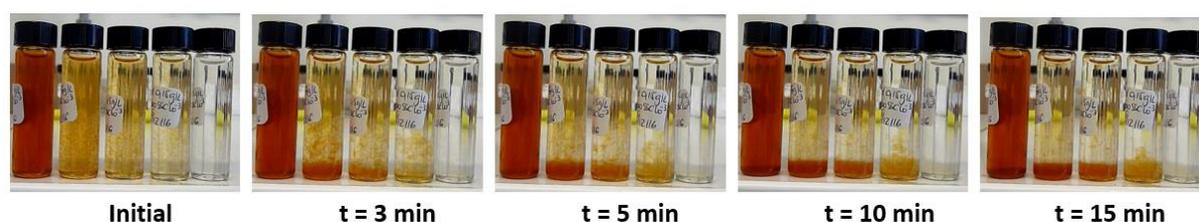


Figure 1 Evolution des vitesses de décantation des floccs correspondant aux trois concentrations en argile sous gravité et sous le gradient de champ magnétique.

*nd* :non déterminable - \* : $v_0=0,3685\text{cm/h}$  - \*\* : $v_0= 0,0037\text{cm/h}$  - \*\*\* : $v_0=0,087\text{cm/h}$

Nous remarquons, dans un premier temps, que la vitesse de décantation n'a pas pu être déterminée pour une concentration en argile de 0,15g/L lorsque les floccs sont décantés sous le gradient de champ magnétique. En effet, malgré l'utilisation d'une caméra, la décantation des floccs sans un front de décantation net fait que la vitesse n'a pu être déterminée par cette méthode (cf. photo). En effet, les floccs ne décantaient pas suivant un front de décantation net mais plutôt de manière chaotique.



**Figure 2** *Décantation chaotique des échantillons préparés avec une concentration en argile = 0,15g/L*

En ce qui concerne les autres résultats, nous remarquons que sous gravité ou sous champ magnétique, plus la concentration en argile initiale diminue, plus la vitesse de décantation augmente. Par contre, on note que les vitesses de décantation chutent fortement quand on passe d'une concentration en argile de 1,5 g/L à une concentration de 7,5 g/L . Pour cette dernière concentration et cette valeur de  $R=10$ , le champ magnétique ne semble plus avoir d'effet sur la vitesse initiale de décantation.

## Annexe 2 : Caractérisation microscopique des floccs préparés avec les NP magnétiques D30 ou avec les argiles T200

### 1. Introduction

Dans le chapitre V, nous avons présenté trois nouvelles tailles de matériaux de départ : les NP magnétiques D7 et D30 et les plaquettes d'argile T200. Nous avons pu au cours de ces trois années effectuer quelques analyses de la structure microscopique des floccs D30+T500 et D10+T200. Dans cette annexe, nous vous présentons les résultats obtenus en SANS et en imagerie optique. Cela afin d'évaluer l'impact de la taille des matériaux de départ sur la structure des floccs.

### 2. Diffusion des neutrons aux petits angles

#### 2.1 Présentation des résultats concernant le système D30 + T500

Nous présentons ici les résultats obtenus pour trois valeurs de R pour les floccs T500/D30 décantés sous gravité.

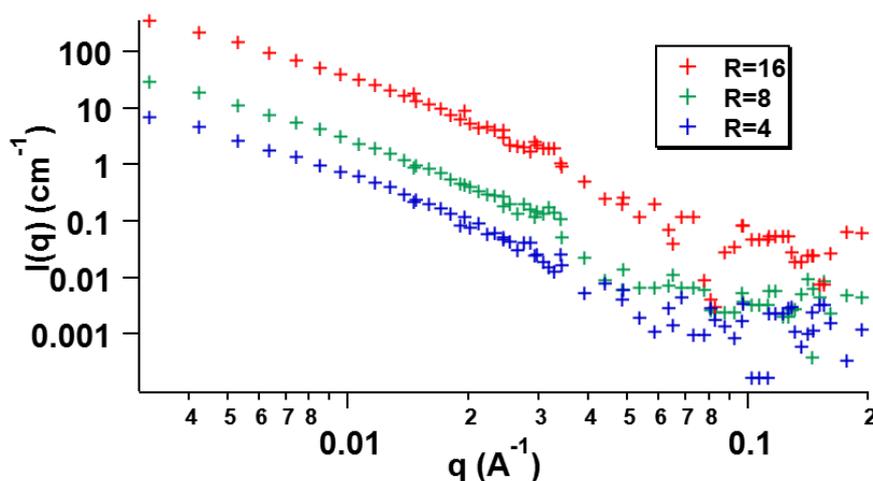
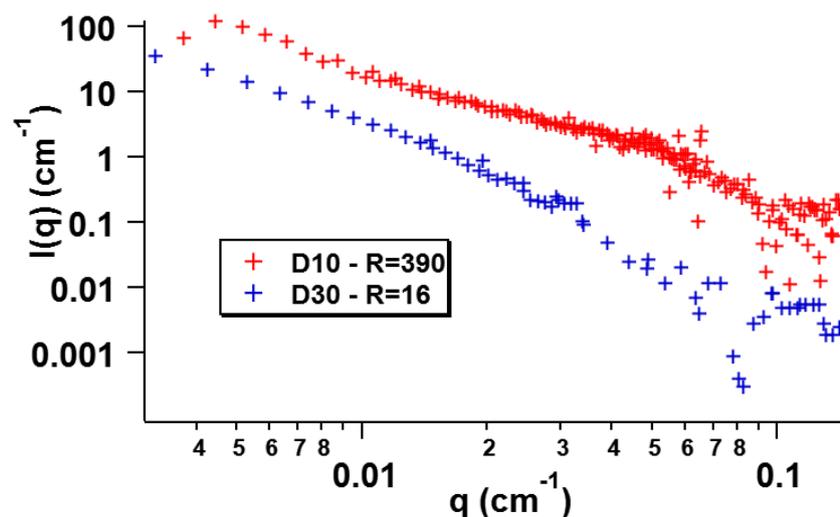


Figure 3 Courbes de diffusion des neutrons des floccs T500/D30 décantés sous gravité

Nous remarquons que pour les faibles valeurs de  $q$ , nous avons une pente qui varie autour de 1,8/1,9. La pente à hautes valeurs de  $q$  est plus difficile à déterminer du fait des données

trop bruités. De manière générale, le paramètre R n'a pas vraiment d'influence sur la structure de ces flocs.

Nous avons par la suite examiné l'influence de la taille des NP sur la structure des flocs. Pour cela, nous comparons les résultats de SANS obtenus pour deux échantillons préparés avec les mêmes concentrations de NP. Nous n'avons malheureusement pas pu comparer deux échantillons aux mêmes valeurs de R faute de temps pour effectuer toutes les analyses.



*Figure 4 Comparaison des courbes de diffusion des neutrons des deux tailles de NP*

Nous remarquons ici une légère différence au niveau de la pente à bas  $q$ . De plus, le  $q_{\text{cross}}$  qui est la valeur de  $q$  pour laquelle nous passons d'une pente à l'autre n'est pas le même pour ces deux courbes. Ceci semble confirmer que la taille des NP a bien une influence sur la structure des flocs aux échelles nanométriques et en particulier sur l'état d'agrégation des NP dans les flocs.

## 2.2. Présentation des résultats du système D10 + T200

Nous passons à présent aux résultats obtenus pour les petites plaquettes d'argile T200.

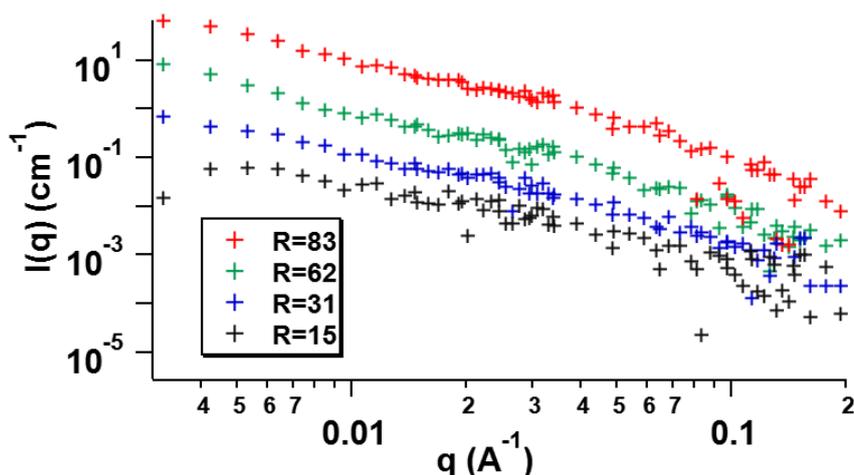


Figure 5 Courbe de diffusion des neutrons des flocs T200/D10 décantés sous gravité

Nous remarquons ici que le paramètre R n'a pas de réelle influence sur la structure de ces flocs. Et de la même manière que pour les grosses NP, ici encore nous avons comparé les résultats obtenus pour les deux tailles d'argiles.

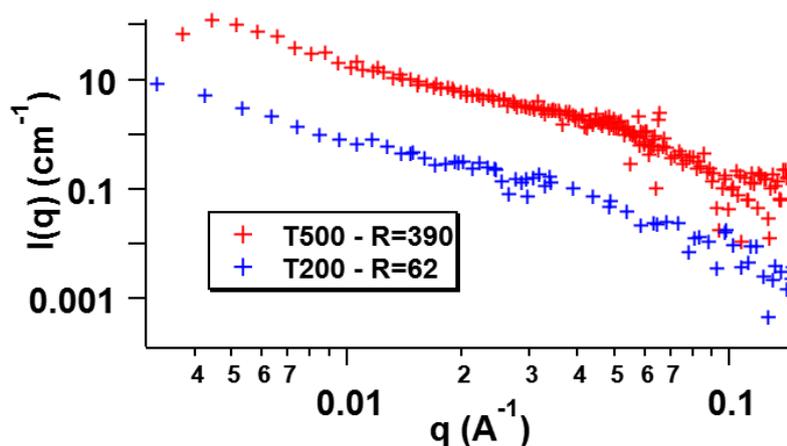


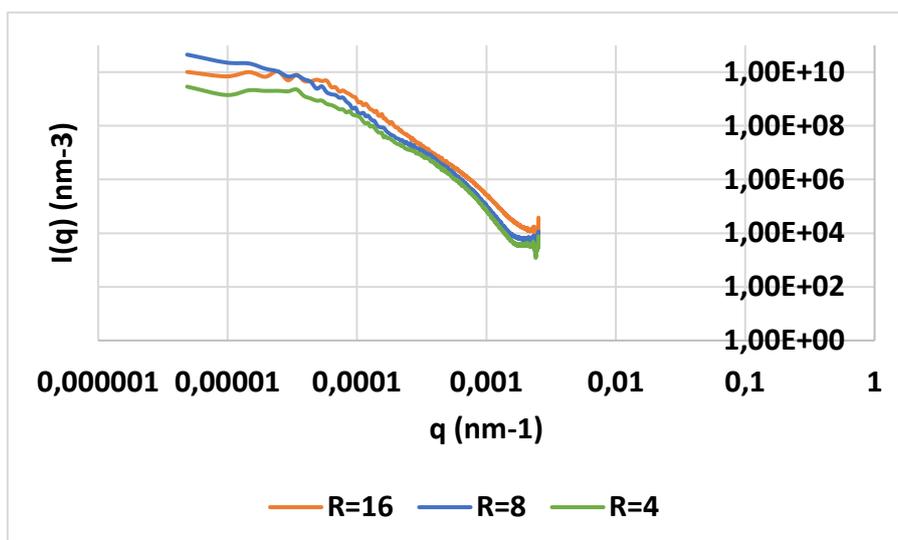
Figure 6 Comparaison des courbes de diffusion des neutrons des flocs préparés avec les deux tailles d'argile

Dans ce cas précis, la taille des argiles de départ ne semble pas avoir une influence sur la structure du floc aux échelles nanométriques, du moins en ce qui concerne l'état d'agrégation des NP.

### 3. Imagerie optique

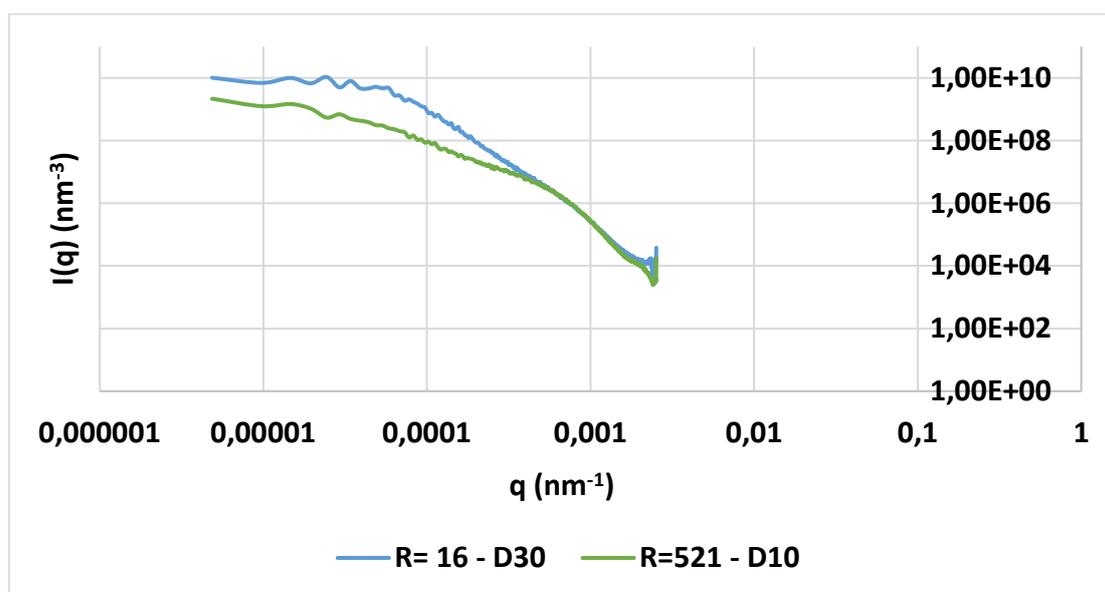
#### 3.1 Présentation des résultats du système D30 + T500

Nous avons pu effectuer quelques clichés des flocs T500/D30 puis effectué de l'imagerie optique selon le principe expliqué dans le chapitre II (II.3.8).



*Figure 7 Courbes de diffusion des floccs T500/D30 décantés sous gravité*

Ici encore, le paramètre R semble avoir peu d'influence sur la structure des floccs. Nous avons par la suite comparé ces résultats à ceux obtenus pour le système T500/D10.

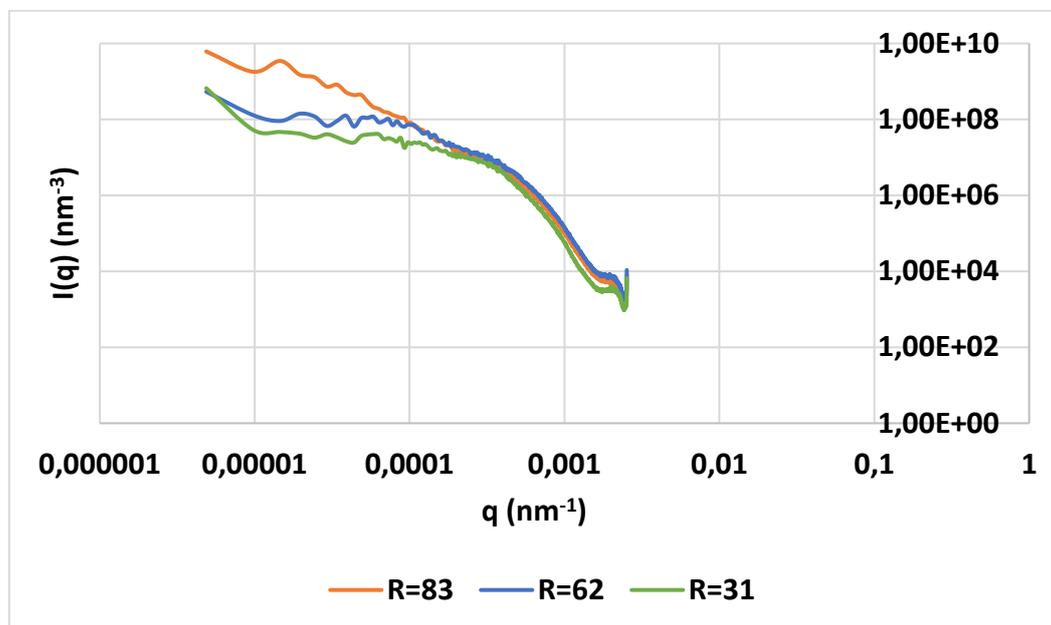


*Figure 8 Comparaison des courbes de diffusion des floccs préparés avec les deux tailles de NP*

Pour les hautes valeurs de  $q$ , il ne semble y avoir aucune différence entre ces deux floccs (on observe une loi de puissance en  $q^{-4}$ , correspondant à une loi de Porod). Par contre, pour les plus faibles valeurs de  $q$ , une différence notable de la pente est visible, ce qui pourrait laisser penser qu'à l'échelle micrométrique, il y a une différence de structure des floccs lorsque nous augmentons la taille des NP.

### 3.2. Présentation des résultats du système D10 + T200

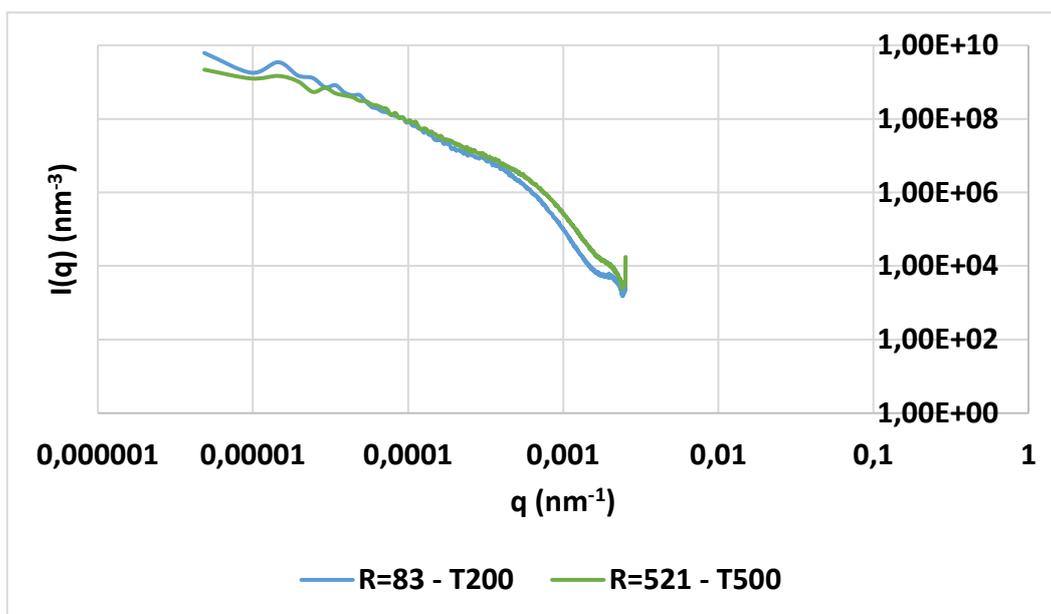
De la même manière, nous avons tracé l'évolution de l'intensité diffusée pour les floccs T200/D10 et à différentes valeurs de R.



*Figure 9 Courbes de diffusion des floccs T200/D10 décantés sous gravité, à différentes valeurs de R*

Ici on note une différence nette à bas  $q$  en fonction de  $R$ . Pour les faibles valeurs de  $R$ , le facteur de loi de puissance est nettement plus faible que ce que nous observons habituellement, ce qui semble indiquer une différence très nette dans la structure de ces floccs (on remarquera que pour les faibles valeurs de  $R$  et la taille T200, nous avons vu que les floccs ont un aspect plus limpide et semblent nettement moins compacts que d'habitude).

Par contre, si nous comparons à valeur élevée de  $R$  ce que nous avons obtenu pour les tailles T200 et T500, il semble que d'après la figure ci-dessous, diminuer la taille des plaquettes d'argile de départ n'ait pas de véritable effet sur la structure des floccs.



*Figure 10 Comparaison des courbes de diffusion des floccs préparés avec les deux tailles d'argile*

## 4. Conclusion

En conclusion de cette première annexe, il semble que le facteur qui aurait le plus d'influence sur la structure des floccs soit la taille des NP. Que ce soit en SANS ou en imagerie optique, des différences notables sont retrouvées entre les floccs T500/D10 et les floccs T500/D30.

Par contre, il semble que la diminution de la taille des plaquettes affecte moins la structure des floccs, en tous cas pour les valeurs élevées de R.

## **Annexe 3 : Application de la floculation magnétiquement assistée à un système réel : La Seine**

### **1. Introduction**

Au cours de ces trois années de thèse, en plus du travail sur les suspensions modèles à base de plaquettes d'argile, nous avons eu l'opportunité de tester le procédé de floculation-décantation magnétiquement assistée sur un système réel : l'eau de la Seine, à Paris. Cette partie du travail a été effectuée dans le cadre du stage de licence professionnelle de Inès Selmet.

Pour cela, un prélèvement a été effectué le 8 janvier 2018 sur les eaux de surface de la Seine (au niveau du quai Saint Bernard à Paris). Il est important de noter qu'il s'agissait qu'une période de crue et que l'eau était beaucoup plus riche en matières en suspension que d'habitude. Tout au long de l'expérience, cette eau a été conservée au frais, afin de prévenir son évolution et la formation de bactéries.

Pour juger de l'efficacité de ce processus, l'utilisation de techniques d'analyses du surnageant, peu utilisées pour les systèmes modèles argile/NP a été nécessaire. Compte-tenu qu'il s'agit d'une eau de surface « réelle », nous avons choisi d'étudier l'évolution de trois paramètres : la turbidité néphélométrique, la concentration en fer et le carbone organique total.

Nous avons également choisi de travailler avec deux types de NP, d'une part les NP nues qui possèdent une charge positive à leur surface (fraction D10), et d'autre part des NP citratées qui possèdent une charge négative à leur surface (fraction D10-C) auxquelles on a ajouté un polymère cationique, le PDADMAC.

Pour ces deux types de NP, différentes dilutions ont été testées et, en ce qui concerne le polymère, nous avons choisi d'utiliser une concentration de 1 g/L qui correspond à la concentration optimale déterminée dans le chapitre V comme efficace pour faire floculer les argiles beidellitiques et les NP citratées.

Ensuite, les échantillons ont été mélangés à l'aide d'un vortex pendant 1 minute et laissés à décanter sous gravité ou sous le gradient de champ magnétique (obtenu avec l'aimant Nd-Fe-B habituel) et ce pendant 1h.

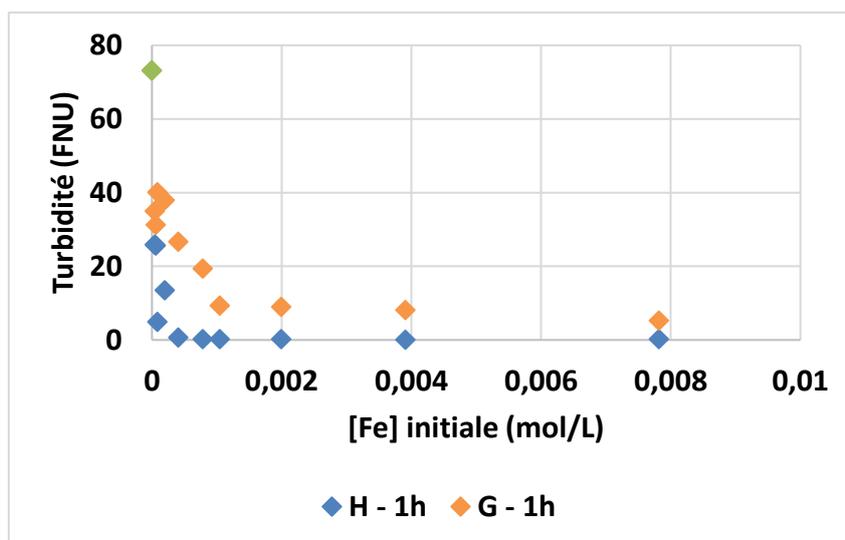
Dans cette annexe, nous nous appliquons à présenter, à travers l'utilisation des deux types de NP, les résultats obtenus, en termes d'évolution de la turbidité, de la concentration en fer et du carbone organique total et ce en fonction du mode décantation et de la quantité de NP ajoutées. Un suivi de l'évolution de ces paramètres en fonction du temps de décantation (10 min, 20 min, 30 min, 1h, 4h et 24h) a aussi été mené pour ces deux types de NP, à des quantités de NP et de polymère fixées ; les résultats les plus intéressants de cette étude sont également présentés ici.

## **2. Floculation magnétiquement assistée avec les NP nues**

### **2.1. Turbidité**

Comme expliqué dans le chapitre II, la turbidité est une propriété optique liée à la diffusion de la lumière visible qui est réfléchiée, et réfractée par les matières en suspension. Plus la proportion de lumière diffusée est grande, plus la turbidité est élevée. Nous ne connaissons pas la composition de l'eau de la Seine, mais cette grandeur nous permet d'avoir une première idée de l'efficacité du processus sur les matières en suspension.

Mais avant d'effectuer toute mesure, il est important de déterminer la turbidité néphélométrique initiale de l'eau de la Seine. Après mesure, on obtient une valeur de 73,1 FNU (valeur en vert sur la courbe). La Figure 11 regroupe les résultats obtenus pour la turbidité après une heure de décantation, uniquement sous gravité (G) ou avec l'adjonction d'un gradient de champ magnétique (H) en fonction de la concentration initiale en NP (mesurée ici par la concentration équivalente en fer, [Fe]).



**Figure 11 Evolution de la turbidité de l'eau de la Seine après décantation, en fonction de la concentration en nanoparticules**

De manière générale, nous remarquons ici que la turbidité diminue fortement par rapport à la valeur initiale quel que soit le mode de décantation, avec cependant des résultats meilleurs pour les échantillons décantés sous le gradient de champ magnétique. Nous observons également que plus la quantité de NP ajoutée augmente, meilleure est la turbidité. Les valeurs obtenues minimales de turbidité sont de 0,11 FNU, bien en dessous des valeurs seuils nécessaires pour avoir une eau potable. Notons que ces très bons résultats ne peuvent être expliqués par la décantation naturelle des matières en suspension de la Seine puisqu'après une heure au repos, sans adjonction de NP, la turbidité est encore de 26,7 FNU.

Nous avons également réalisé un suivi cinétique de la turbidité pour étudier son évolution avec le temps de décantation. Nous avons choisi d'étudier six temps de décantation : 10 min, 20 min, 30 min, 1h, 4h et 24h pour une concentration équivalente en fer pour les NP de  $3,9 \times 10^{-3}$  mol/L (valeur optimale sous H). Nous avons remarqué que pour les échantillons décantés sous le gradient de champ magnétique, nous avons une décantation rapide et quasi-complète au bout de 10 min et que cette décantation était maximale à 1h. Par contre, pour les échantillons décantés sous gravité, la décantation est beaucoup plus lente et n'est complète qu'à 24h. Elle reste toutefois supérieure à ce qui est trouvé après 1h de décantation (2,1 FNU au min sous G contre 0,11 FNU sous H)

## 2.2. Concentration en fer

Initialement, l'eau de la Seine contient une quantité très faible de fer ( $2,8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) ; le calcul de la quantité de fer restant dans le surnageant après décantation sert principalement à savoir si nous avons pollué le surnageant avec des NP. La Figure 12 regroupe les résultats obtenus en ce qui concerne la quantité de fer, restante dans le surnageant après décantation.

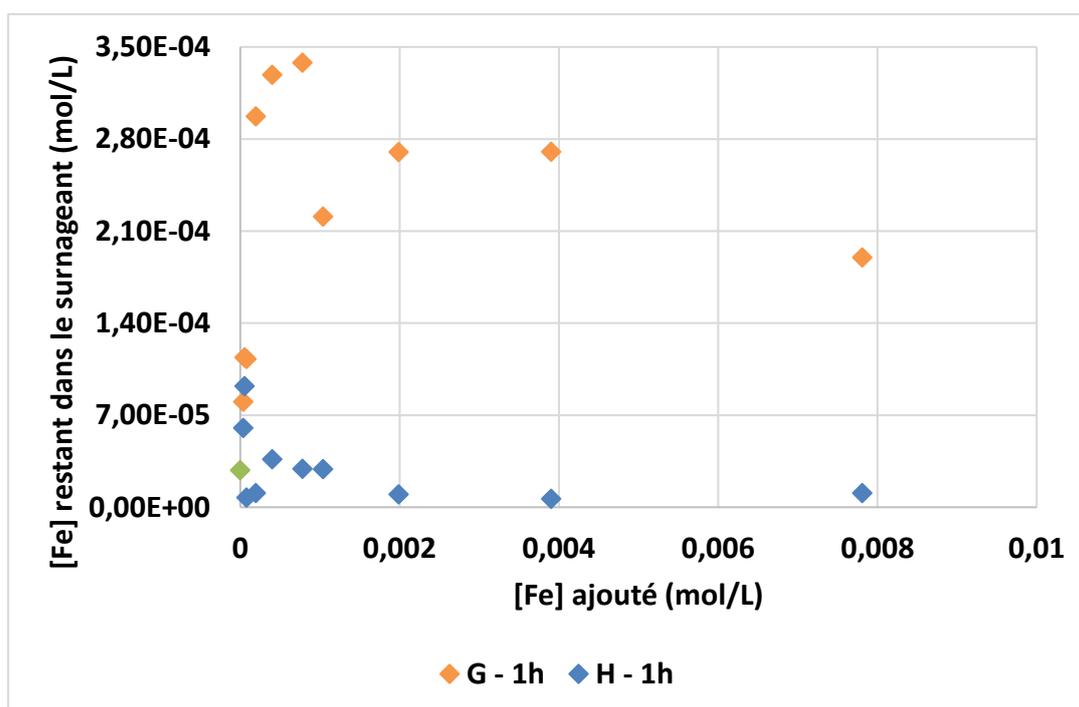


Figure 12 Evolution de la quantité de fer dans le surnageant après décantation

Dans ce cas, nous avons de bien meilleurs résultats pour les échantillons décantés sous le gradient de champ magnétique que ceux décantés sous gravité.

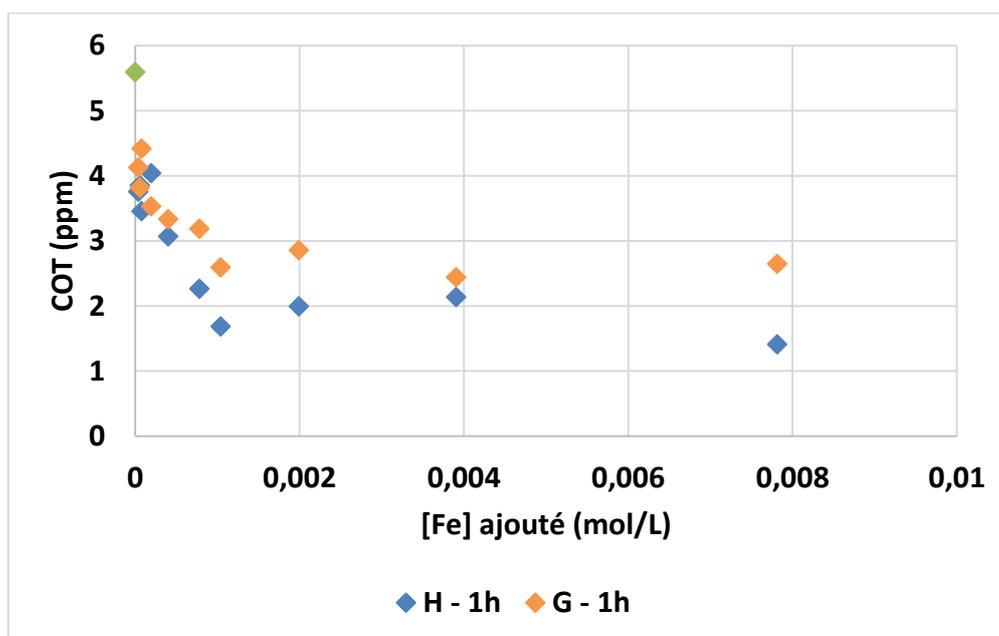
Mais lorsque nous comparons ces résultats à la quantité de fer initialement présente dans l'eau de la Seine, nous remarquons que, très souvent, la quantité ajoutée de fer conduit à une pollution du milieu plutôt qu'à sa dépollution : la concentration en fer dans l'eau de la Seine augmente systématiquement après ajout des NP dans le cas de la décantation sous G. Ce phénomène est également observé, à plus faible niveau, pour certaines valeurs initiales de concentration en NP non optimisées. Il marque la présence dans le surnageant d'un faible pourcentage de NP qui n'ont pas décanté. Pour les concentrations initiales, les plus élevées

en NP, permettant une floculation et une décantation optimales sous H, le niveau de fer dans le surnageant, déjà très bas, diminue ; ceci indique qu'on n'introduit quasiment pas de NP dans le milieu et que nous dépolluons bien l'eau de la Seine.

### 2.3. Carbone organique total

Le 3<sup>ème</sup> paramètre que nous avons choisi d'étudier est le carbone organique total qui nous permet d'avoir une idée de la teneur en contaminants organiques. Nous avons, dans un premier temps, déterminé la valeur initiale du COT de l'eau de la Seine qui est aux alentours de 5,5 ppm.

La Figure 13 regroupe les résultats des analyses des surnageants, après décantation des échantillons pendant 1h sous gravité et avec adjonction d'un gradient de champ magnétique et ce en fonction de la concentration initiale en NP.



*Figure 13 Evolution du COT des surnageants après décantation*

Ici encore, nous observons une diminution du COT pour les deux modes de décantation avec toujours des résultats légèrement meilleurs pour les échantillons décantés sous le gradient de champ magnétique. Nous voyons clairement que l'ajout de NP au système aide à la décantation de la matière organique en suspension et nous permet d'avoir des valeurs plus faibles de COT.

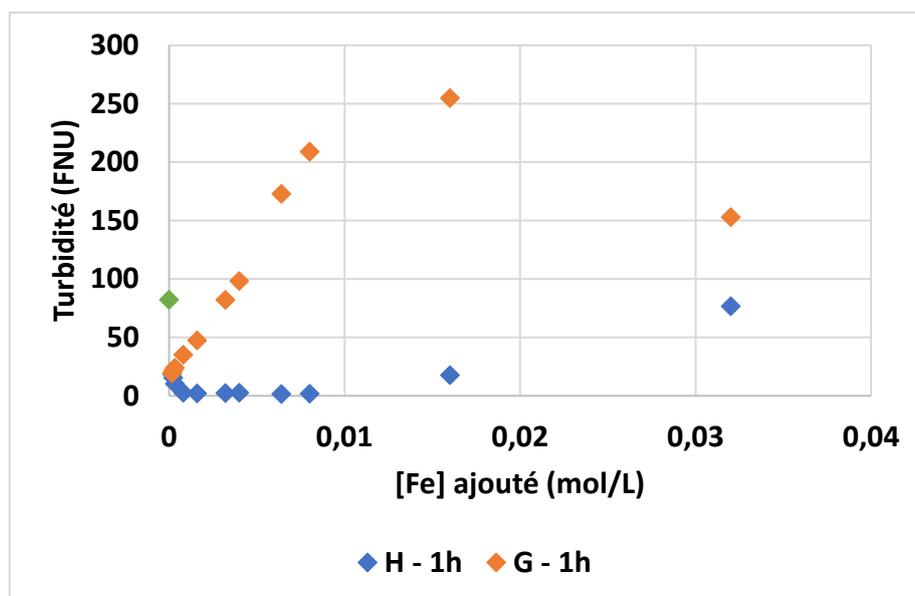
## 2.4. Conclusion

En conclusion de cette première partie, nous avons observé que les NP nues étaient très efficaces pour la dépollution de l'eau de la Seine. De manière générale, nous avons une diminution drastique de la turbidité et du COT, particulièrement après décantation en présence d'un aimant, ce qui marque l'accélération des vitesses de décantation due au gradient de champ magnétique. Cependant, il est important de noter que ces résultats sont plutôt obtenus pour des quantités ajoutées, importantes de NP. Les résultats, au niveau du dosage de fer, montrent que la pollution par l'ajout de NP est quasi inexistante dans le cas d'une quantité optimale en NP et après décantation sous H. Dans tous les autres cas, la diminution de la turbidité et du COT n'empêche pas une faible pollution, résultant de l'ajout des NP. A présent, il est intéressant d'analyser les résultats obtenus avec les NP citratées couplées avec le polymère cationique et de les comparer à ceux obtenus avec les NP nues.

## 3. Floculation magnétiquement assistée avec les NP citratées et le polymère cationique

### 3.1 Turbidité

Pour ces expériences, nous avons choisi de travailler avec le même polymère que celui utilisé pour le système modèle, le PDADMAC. Les échantillons préparés avec les NP citratées et le PDADMAC l'ont été quelques semaines après les échantillons avec les NP nues. De ce fait, l'eau de la Seine a légèrement évolué comme le montre l'augmentation de la turbidité initiale qui est passée de 73 FNU à 82 FNU en deux semaines. La Figure 14 regroupe les résultats obtenus après 1h de décantation sous gravité uniquement ou en présence d'un gradient de champ magnétique, et ce pour les différentes concentrations initiales en NP testées.



**Figure 14 Evolution de la turbidité de l'eau de la Seine après décantation**

Les courbes obtenues pour les deux modes de décantation sont très différentes. Nous remarquons dans un premier temps que de bien meilleurs résultats sont obtenus pour les échantillons décantés sous le gradient de champ magnétique.

En ce qui concerne les échantillons décantés sous gravité, plus la quantité ajoutée de NP citratées augmente, plus cela pollue l'eau à traiter. Il y a même une forte linéarité entre la quantité ajoutée de NP citratées et la turbidité mesurée, ce qui indique qu'un pourcentage constant élevé des NP citratées ajoutées reste dans le surnageant. Mais il semble qu'à partir d'une certaine quantité (à  $[Fe] \geq 1,6 \times 10^{-2}$  mol/L), les NP finissent par gagner un peu en efficacité et permettent une diminution de la turbidité.

En ce qui concerne les échantillons décantés sous le gradient de champ magnétique, nous observons l'effet inverse. En effet, plus la quantité ajoutée de NP augmente et plus la turbidité diminue par contre pour des quantités de NP trop importantes, nous commençons à polluer le système. Les valeurs minimales obtenues en turbidité NFU sont très faibles (1,75 FNU) mais restent supérieures à ce qui est obtenu avec les NP nues.

Pour comparer, nous avons également préparé des échantillons que nous avons laissés décanter pendant 4h. Mais les résultats ont montré que cela n'améliorait pas la situation, en effet, la turbidité reste identique à celle obtenue après 1h de décantation.

### 3.2. Concentration en fer

La quantité de fer, quant à elle, a peu évolué après floculation et décantation. La Figure 15 regroupe les résultats obtenus par rapport à la mesure de la quantité de fer restant dans le surnageant après décantation, pour les NP citratées avec le PDADMAC en fonction de la concentration initiale en NP.

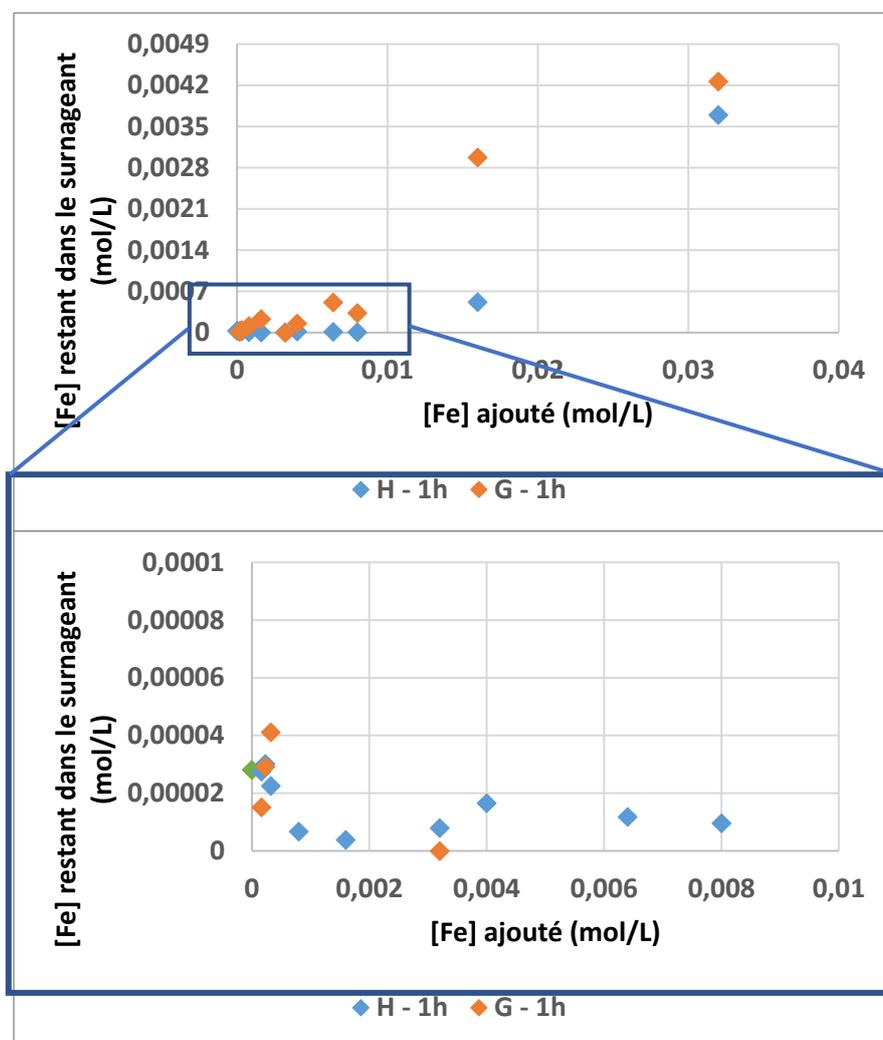


Figure 15 Evolution de la quantité de fer dans le surnageant après décantation

Nous remarquons ici encore que les résultats, obtenus pour les échantillons décantés sous le gradient de champ magnétique, sont meilleurs que ceux des échantillons décantés sous gravité. En effet, sous le gradient de champ magnétique, plus la quantité de NP augmente et plus la quantité de fer restant dans le surnageant diminue, ce qui signifie que nous dépolluons bien notre échantillon. Cependant, à partir d'une quantité trop importante de NP, nous commençons à polluer l'eau à traiter, ce que confirment les mesures de turbidité.

Par contre sous gravité, à l'exception de deux échantillons, nous sommes au-dessus de la quantité de fer initialement présente dans l'eau de la Seine, ce qui signifie que nous polluons quelle que soit la quantité ajoutée de NP, même faible. Cependant, à forte concentration initiale en NP citratées, le phénomène est nettement moins fort qu'avec les NP nues.

Nous avons également analysé de nouveaux échantillons après une décantation de 4h. Il se trouve que pour les échantillons décantés sous gravité, les résultats soient plus satisfaisants après une décantation de 4h plutôt qu'1h. Malgré tout, en termes de quantité de fer présent dans l'eau de la Seine, ces résultats montrent que nous restons au-dessus de la quantité initialement présente, ce qui signifie qu'un temps de décantation plus long, sous gravité, ne permet toujours pas d'empêcher une faible pollution par les NP. En ce qui concerne les échantillons décantés sous le gradient de champ magnétique, nous obtenons le même type de courbe à 1h et à 4h de décantation, ce qui signifie que nous avons atteint la décantation maximale à 1h et que laisser décanter plus longtemps ne nous avance à rien.

### 3.3. Carbone organique total

Pour finir, nous avons procédé à la mesure du carbone organique total pour les échantillons préparés avec les NP citratées et le PDADMAC. La Figure 16 regroupe les résultats obtenus.

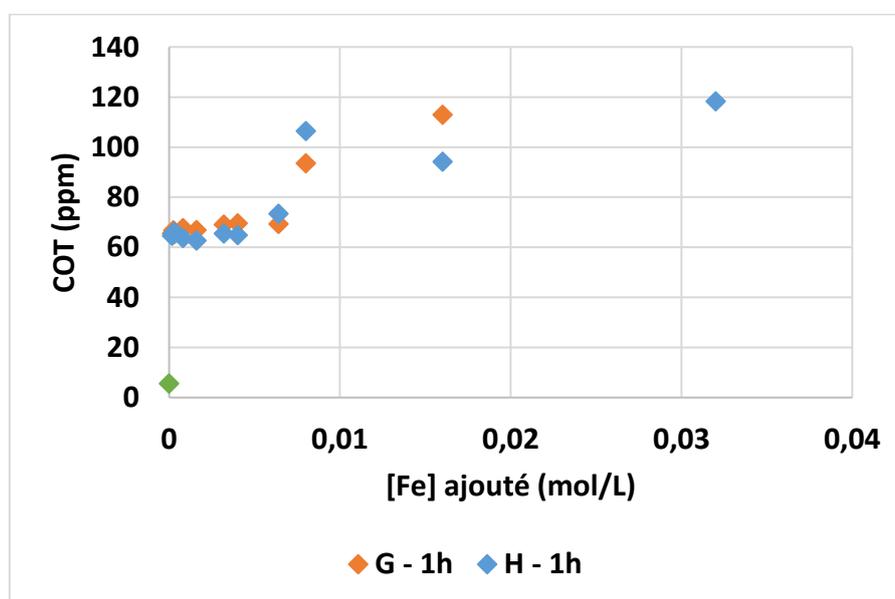


Figure 16 Evolution du COT des surnageants après décantation des échantillons préparés avec des NP citratées

De manière générale, nous observons une très forte augmentation du COT dans le surnageant, après ajout des NP et du polymère, ce qui indique une très forte pollution de notre système et cela quel que soit le mode de décantation ou la quantité ajoutée de NP. Nous remarquons que pour des quantités très importantes de NP, nous arrivons même à des valeurs de COT approchant les 100 ppm. La pollution est due au PDADMAC et aux citrates des NP ajoutées et non pas aux colloïdes déjà présents dans le système. Après 4h de décantation, les résultats n'ont pas évolué.

### **3.4. Conclusion**

En conclusion de cette seconde partie, nous remarquons que les résultats obtenus avec les NP citratées couplées au PDADMAC ne sont pas aussi encourageants que ceux obtenus avec les NP nues. Certes, nous enregistrons bien une diminution importante de la turbidité, particulièrement après décantation sous champ et à quantité initiale modérée de NP. Nous notons également que sauf dans le cas où la quantité initiale de NP est très élevée, la pollution par les NP elles-mêmes est très faible voire inexistante. Par contre, nous enregistrons une forte augmentation du COT dans le surnageant ce qui indique une forte pollution par des quantités importantes de PDADMAC et par les anions citrates libres et cela quel que soit le mode de décantation et les quantités ajoutées de NP. De plus, un temps plus long (4h) de décantation ne permet pas d'améliorer ces résultats.

## **4. Conclusion**

Les résultats de floculation-décantation magnétiquement assistée sur l'eau de la Seine sont encourageants, particulièrement avec les NP nues après décantation sous champ et pour de fortes quantités initiales de NP. Nous obtenons, dans ce cas, une nette diminution de la turbidité, du COT et même de la concentration en fer dans le surnageant après 1h de décantation en présence de l'aimant. Ces résultats devraient être toutefois complétés par une mesure de la quantité totale de l'azote dans le surnageant (celle-ci pouvant peut-être augmentée en raison de la présence de faibles quantités d'acide nitrique, ajoutées avec les NP nues), des matières en suspension (MES) mais également par l'évaluation qualitative/quantitative d'autres paramètres permettant d'établir l'absence de pollution de l'eau. Un suivi de l'efficacité du procédé, à partir de la recherche de divers prélèvements est également à effectuer, la composition de l'eau de la rivière variant au cours du temps. Enfin,

il serait important d'analyser la nature exacte de la fraction colloïdale présente dans l'eau de la Seine afin d'identifier les matériaux qui sont séparés avec les NP au cours du traitement. En ce qui concerne le procédé avec les NP citratées, d'autres polymères cationiques plus efficaces et plus « verts » devraient être testés.