



**Nouveau procédé d'élaboration de micro et
nanoparticules d'oxyde de fer en voie sèche :
Caractérisation, étude du procédé et proposition d'un
mécanisme rationnel**

Rihab Lakhal

► **To cite this version:**

Rihab Lakhal. Nouveau procédé d'élaboration de micro et nanoparticules d'oxyde de fer en voie sèche : Caractérisation, étude du procédé et proposition d'un mécanisme rationnel. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2016. Français. NNT : 2016INPT0018 . tel-04237227

HAL Id: tel-04237227

<https://theses.hal.science/tel-04237227>

Submitted on 11 Oct 2023

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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

Mme RIHAB LAKHAL

le jeudi 18 février 2016

Titre :

NOUVEAU PROCEDE D'ELABORATION DE MICRO ET
NANOPARTICULES D'OXYDE DE FER EN VOIE SECHE:
CARACTERISATION, ETUDE DU PROCEDE ET PROPOSITION D'UN
MECANISME REACTIONNEL

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

Directeur(s) de Thèse :

MME NADINE LE BOLAY

M. MEHRDJI HEMATI

Rapporteurs :

M. KHASHAYAR SALEH, UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE COMPIEGNE

Mme VERONIQUE PERES, ECOLE NLE SUP DES MINES SAINT ETIENNE

Membre(s) du jury :

Mme CHRISTINE FRANCES, INP TOULOUSE, Président

M. MEHRDJI HEMATI, INP TOULOUSE, Membre

Mme NADINE LE BOLAY, INP TOULOUSE, Membre

M. YVES BIENVENU, MINESPARISTECH, Membre

A l'âme de ma grand-mère...

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du département IRPI (Ingénierie des Réacteurs Polyphasiques Innovants) du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC, UMR 5503).

Sans le soutien et l'implication des personnes que je tiens à remercier ici, ce travail n'aurait jamais été ce qu'il est.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes deux encadrants, Mehrdji Hemati et Nadine Le Bolay. Je vous remercie pour vos conseils et votre disponibilité, je vous suis très reconnaissante, ce fut un énorme plaisir de travailler avec vous.

Je remercie également Djar Oquab, Ingénieur de Recherche au Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux de Toulouse. Nos échanges au cours des différentes réunions ont toujours été pour moi riches d'enseignements.

Je tiens à présenter mes plus sincères remerciements à Christine Frances d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie également Véronique Peres et Khashayar Saleh d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail et d'avoir provoqué un échange scientifique très intéressant et enrichissant. Merci également à Yves Bienvenu d'avoir participé à mon jury de thèse.

Ma reconnaissance va également à l'ensemble des techniciens du Laboratoire de Génie Chimique, sans qui aucune des études présentées n'auraient pu aboutir à ces résultats, et plus particulièrement Michel Molinier, Etienne Prévot et Patrick Tyack. J'adresse aussi mes remerciements à toute l'équipe du Service Analyses et Procédés : MarieLine De Solan Bethmale, Marie-Line Pern, Gwenaëlle Raimbeaux, et Christine Rey Rouch.

Un grand merci également à l'équipe administrative du LGC, Danièle Bouscary, Maria Escobar Munoz, Jean-Luc Labeyrie, Claudine Lorenzon et Christine Taurines dont le travail est indispensable pour que nous puissions nous concentrer sur notre mission. Votre gentillesse a été l'une des raisons de mon agréable passage au laboratoire. Je tiens à remercier l'âme du LGC Alain Philipe pour son soutien, ses encouragements et pour sa présence au quotidien.

Je remercie mes amis et collègues pour m'avoir soutenue au long de ce chemin et pour tous ces agréables moments : Ahmed, Anastasia, Antoine, Émeline, Fabien, Gaby, Imane, Isariebel, Jaouhar, Laurie, Mathieu, Nejia, Sarah, Sandy, Sébastien Pécate, Sébastien Wahl et Vincent. Je

n'ai pas cité tout le monde, mais soyez certains que la qualité tant humaine que scientifique de chacun participe grandement au rayonnement du LGC.

Je ne pourrai jamais oublier le soutien et l'aide des personnes chères de ma merveilleuse famille. Je remercie mon père, ma mère et mes deux sœurs qui ont su croire en moi et qui m'ont apporté toute leur aide quand j'en ai eu besoin. Je remercie aussi mon beau-frère, ma tante «najouta» et ma belle-famille qui ont contribué de près ou de loin à ce que je suis devenue.

Enfin, je remercie mon cher mari pour son soutien sans faille et ses encouragements. Je le remercie pour avoir toujours trouvé les mots justes dans les moments difficiles et m'avoir apporté le réconfort dont j'avais besoin. Le meilleur reste à venir.

Résumé

Un procédé simple, compact et continu a été utilisé pour élaborer des particules nanométriques d'oxyde de fer. Il est constitué principalement de deux étapes : une première étape de génération du solide en réacteur à lit fluidisé, une deuxième étape de calcination couplée à un filtre à manches métalliques qui permet de récupérer des particules nanométriques d'oxyde de fer.

Différentes analyses ont permis de caractériser les particules obtenues à chacune des deux étapes. Le produit obtenu au cours de l'étape de génération du solide est de la ferrihydrite sous forme de particules micrométriques constituées d'agglomérats de particules nanométriques. L'étape de calcination conduit à la formation de particules nanométriques d'hématite. Elles ont une taille médiane inférieure au μm et présentent une distribution de taille resserrée, ce qui est difficilement atteignable par les procédés conventionnels. Les particules sont constituées d'agglomérats de grains élémentaires de quelques dizaines de nanomètres. Leur surface spécifique BET et leur masse volumique réelle sont comparables à celles mesurées sur un produit commercial. L'étude de l'influence des conditions opératoires du procédé a permis de définir les paramètres optimaux à fixer pour obtenir une hématite pure et peu agglomérée.

L'étude du mécanisme réactionnel, réalisée en thermobalance, dans un four à moufle et à l'aide d'une veine de séchage a montré que la décomposition de la solution de nitrate de fer nonahydraté en hématite se déroule en trois phases : une première phase accompagnée d'une perte de l'eau libre et de sept molécules d'eau de constitution, une deuxième phase rapide accompagnée d'une perte des molécules de nitrate jusqu'à l'obtention de la ferrihydrite, une troisième phase lente accompagnée d'une perte de nitrate et d'eau restants jusqu'à l'obtention d'hématite amorphe qui est ensuite cristallisée à haute température. Les deux premières phases ont lieu dans le réacteur à lit fluidisé, alors que la troisième se déroule dans le réacteur de calcination.

Une étude cinétique de cette dernière phase a été réalisée en thermobalance. Elle a démontré que l'énergie d'activation est faible et que le processus est complexe.

Mots clés : Hématite, lit fluidisé, propriétés, mécanisme, cinétique.

Abstract

A simple, compact and continuous process was used to synthesize iron oxide nanoparticles. This process is divided in two parts: dry particles generation and calcination.

Different analytical techniques have permitted to characterize the produced particles. The obtained product at the dry particles generation step is ferrihydrite. The particles are constituted of agglomerated nanoparticles. The calcination step allows producing hematite nanoparticles. These ones have a median size less than a micron and a narrow particle size distribution, which is difficult to achieve using conventional methods. These particles are constituted of agglomerated elementary particles which have a size of a few tens of nanometers. The specific surface area and the density of the produced hematite in the process are comparable to those measured on a commercial product. The influence of process conditions was also investigated and the results were analysed to define the optimal operating conditions to produce pure hematite slightly agglomerated.

The study of the reaction mechanism, performed in a thermobalance, an oven and a convective dryer showed that the solution of iron nitrate nonahydrate decomposes into hematite according to three steps: removal of free water and seven molecules of constitution water, rapid loss of nitrate molecules until ferrihydrite is formed, removal of remaining nitrate and water leading to the formation of amorphous hematite which is then crystallized at high temperature. The two first steps take place in the fluidized bed reactor, while the third one is performed in the calcination reactor.

A kinetic study of the last transformation was performed in a thermobalance. This study showed that the activation energy is low and the reaction is complex.

Keywords: Hematite, fluidized bed, properties, mechanism, kinetic.

Introduction générale.....	15
-----------------------------------	-----------

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1.1. Les oxydes de fer.....	23
1.1.1. Généralités sur les oxydes de fer	23
1.1.2. Propriétés physico-chimiques.....	25
1.1.3. Propriétés structurales	25
1.1.4. Propriétés magnétiques.....	25
1.1.4.1. Généralités sur le magnétisme.....	25
1.1.4.2. Le magnétisme des oxydes de fer	29
1.1.5. Propriétés électriques et optiques des oxydes de fer	30
1.1.5.1. Semi-conducteur et absorption optique	30
1.1.5.2. La semi-conduction des oxydes de fer	31
1.2. Les nanoparticules d'oxyde de fer	31
1.2.1. Généralités sur les nanoparticules	31
1.2.2. Applications des nanoparticules d'oxyde de fer	32
1.2.2.1. Applications biomédicales.....	33
1.2.2.2. Applications au traitement des eaux usées.....	34
1.2.2.3. Applications catalytiques.....	34
1.2.2.4. Application aux capteurs de gaz.....	35
1.2.2.5. Applications aux accumulateurs lithium-ion	35
1.2.2.6. Applications décoratives et cosmétiques	35
1.3. Méthodes de synthèse de nanoparticules d'hématite	36
1.3.1.1. Synthèse par décomposition thermique	36
1.3.1.2. Synthèse par spray pyrolyse	37
1.3.1.3. Synthèse par précipitation ou par co-précipitation	40
1.3.1.4. Synthèse par voie hydrothermale	42
1.3.1.5. Synthèse par hydrolyse forcée	43
1.3.1.6. Synthèse par méthode sol-gel	44
1.3.1.7. Synthèse par microémulsion	44
1.4. Synthèse de nanoparticules en réacteur à lit fluidisé	46
1.4.1. Origine du procédé	46
1.4.2. Séchage de suspensions	49
1.4.3. Génération de particules microniques et nanométriques d'oxyde de manganèse	49
1.5. Conclusions	52

Chapitre 2 : Appareillages, modes opératoires et techniques de caractérisation

2.1. Présentation du procédé d'élaboration des particules nanométriques en voie sèche.	55
2.1.1. Le réacteur à lit fluidisé dense	56
2.1.2. Le circuit de gaz	59
2.1.3. Le système de pulvérisation du liquide.	59
2.1.4. Le four de calcination	61
2.1.5. Le filtre à manche	61

2.1.6.	Les systèmes d'acquisitions de données et de régulation	64
2.1.7.	Protocole opératoire	65
2.2.	Description de la veine de séchage	67
2.2.1.	Le système d'alimentation et de préchauffage de l'air	68
2.2.2.	La cellule de mesure	68
2.2.3.	Les systèmes d'acquisitions de données et de régulation	69
2.2.4.	Protocole opératoire	69
2.3.	Analyses thermiques.....	70
2.3.1.	Principe	70
2.3.2.	Appareillage	71
2.3.3.	Protocole opératoire	72
2.4.	Techniques de caractérisation des propriétés des produits	72
2.4.1.	Caractérisation de la taille et de la morphologie	73
2.4.1.1.	Granulométrie laser.....	73
2.4.1.2.	Microscopie électronique à balayage.....	73
2.4.2.	Caractérisations de la surface.....	74
2.4.2.1.	Mesure de la masse volumique réelle.....	74
2.4.2.2.	Mesure de la surface spécifique et de la distribution de taille des pores	74
2.4.3.	Caractérisation de la composition chimique	74
2.4.3.1.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	74
2.4.3.2.	Spectroscopie Raman	75
2.4.3.3.	Diffraction de rayons X.....	76
2.4.3.4.	Analyse dispersive en énergie	77
2.5.	Conclusions	78

Chapitre 3 : Caractérisation des produits issus du procédé à lit fluidisé

3.1.	Propriétés du nitrate de fer nonahydraté et des hématites de référence.....	81
3.1.1.	Le nitrate de fer nonahydraté.....	81
3.1.1.1.	Taille et morphologie des particules	82
3.1.1.2.	Composition chimique et propriétés thermiques	82
3.1.2.	Les hématites de référence	85
3.1.2.1.	Taille et morphologie des particules	86
3.1.2.2.	Propriétés de surface	88
3.1.2.3.	Composition chimique.....	92
3.2.	Caractérisation des particules produites à l'aide du procédé	94
3.2.1.	Conditions opératoires	95
3.2.2.	Identification du produit sortant du procédé et caractérisation de ses propriétés	96
3.2.2.1.	Composition chimique.....	97
3.2.2.2.	Taille et morphologie des particules	102
3.2.2.3.	Propriétés de surface	106
3.2.2.4.	Synthèse des résultats.....	110
3.2.3.	Identification du produit sortant du réacteur de génération du solide et caractérisation de ses propriétés	110
3.2.3.1.	Composition chimique.....	111
3.2.3.2.	Taille et morphologie des particules	118
3.2.3.3.	Propriétés de surface	123

3.3.	Conclusions	124
-------------	--------------------------	------------

Chapitre 4 : Influence des conditions opératoires du procédé sur les propriétés des particules

4.1.	Influence des conditions opératoires sur les propriétés du produit intermédiaire, sortant du cyclone.....	129
4.1.1.	Conditions opératoires	129
4.1.2.	Influence du débit de la solution	131
4.1.3.	Influence du débit de l'air de fluidisation	133
4.1.4.	Influence de la température de génération du solide	135
4.2.	Influence des conditions opératoires du procédé sur les propriétés du produit sortant du filtre.....	138
4.2.1.	Conditions opératoires	139
4.2.2.	Influence de la température de génération du solide	140
4.2.3.	Influence de la température de calcination.....	145
4.2.4.	Influence du débit de l'air de fluidisation	152
4.2.5.	Influence du débit de la solution	159
4.3.	Conclusions	166

Chapitre 5 : Caractérisation des mécanismes réactionnels

Partie 1. Mise au point bibliographique : mécanisme de décomposition du nitrate de fer nonahydraté		175
5.1.1.	Mécanismes à deux étapes.....	177
5.1.2.	Mécanismes à trois étapes	178
5.1.3.	Mécanisme à sept étapes	181
5.1.4.	Synthèse des résultats bibliographiques	183
Partie 2. Décomposition de la poudre de nitrate de fer nonahydraté		185
5.2.1.	Etude par ATG-ATD	187
5.2.1.1.	Courbes ATG-ATD et définition des étapes de décomposition du nitrate de fer nonahydraté	187
5.2.1.2.	Evolution de la composition chimique du produit au cours de sa transformation	189
5.2.1.3.	Analyse des résultats et comparaison avec les mécanismes proposés dans la bibliographie	194
5.2.1.4.	Synthèse des résultats obtenus en ATG sur la poudre	200
5.2.2.	Etude à l'aide d'un four à moufle	201
5.2.2.1.	Conditions opératoires	201
5.2.2.2.	Evolution de la masse	202
5.2.2.3.	Evolution de la composition chimique et de la morphologie de la poudre au cours de sa transformation	206
5.2.2.4.	Comparaison avec les résultats bibliographiques	215
5.2.2.5.	Synthèse des résultats sur la poudre traitée dans le four à moufle	217
5.2.3.	Résultats obtenus avec la veine de séchage.....	217
5.2.3.1.	Présentation des conditions opératoires	217
5.2.3.2.	Cas de référence : séchage de l'eau	218

5.2.3.3.	Traitement de la poudre de nitrate de fer nonahydraté dans la veine de séchage	220
5.2.3.3.1.	Présentation des résultats d'un essai type	221
5.2.3.3.2.	Effet de la température de l'air.....	224
5.2.3.3.3.	Effet de la masse de l'échantillon	227
5.2.3.4.	Synthèse des résultats sur la poudre traitée dans la veine de séchage	228
5.2.4.	Synthèse des résultats obtenus sur la caractérisation des mécanismes de décomposition de la poudre	228
Partie 3.	Décomposition de la solution de nitrate de fer nonahydraté.....	231
5.3.1.	Etude à l'aide du four à moufle	233
5.3.1.1.	Conditions opératoires	233
5.3.1.2.	Evolution de la masse	233
5.3.1.3.	Evolution de la morphologie et de la composition.....	235
5.3.1.4.	Amorce d'un mécanisme réactionnel.....	238
5.3.2.	Résultat de l'essai mené en ATG-ATD.....	240
5.3.2.1.	Conditions opératoires	240
5.3.2.2.	Evolution de la masse	240
5.3.3.	Traitement de la solution dans la veine de séchage	243
5.3.3.1.	Conditions opératoires	243
5.3.3.2.	Présentation des résultats d'un essai type	244
5.3.3.3.	Effet de la vitesse de l'air.....	247
5.3.3.4.	Effet de la température	248
5.3.3.5.	Effet de la masse de l'échantillon et de la fraction massique	250
5.3.4.	Synthèse des résultats obtenus sur la solution	252
Partie 4.	Synthèse des résultats et conclusions.....	255
5.4.1.	Décompositions en ATG-ATD.....	257
5.4.2.	Décompositions dans le four à moufle	259
5.4.2.	Comparaison entre les résultats sur le séchage de la poudre et sur celui de la solution dans la veine de séchage	262
5.4.3.	Proposition d'un mécanisme réactionnel	264
5.4.3.	Adaptation du mécanisme réactionnel au procédé	266
5.4.3.1.	Mécanisme réactionnel dans le réacteur de génération du solide	266
5.4.3.2.	Mécanisme réactionnel dans le réacteur de calcination	269
5.4.4.	Conclusions	270
 Chapitre 6 : Etude cinétique de la transformation de la ferrihydrite en hématite		
6.1.	Etude bibliographique sur la cinétique de décomposition des oxyhydroxydes de fer	275
6.2.	Influence des différents paramètres opératoires sur la décomposition de la ferrihydrite.....	280
6.2.1.	Synthèse de la ferrihydrite	281
6.2.2.	Protocole opératoire et essais préliminaires	281
6.2.2.1.	Protocole opératoire	281
6.2.2.2.	Essais préliminaires	283
6.2.3.	Influence de la vitesse de montée en température.....	284
6.3.	Modélisation cinétique de la décomposition de la ferrihydrite en hématite.....	289
6.3.1.	Etude bibliographique : modélisation cinétique de la décomposition	289

6.3.2.	Modèle volumique uniforme : équations du modèle	290
6.3.3.	Méthodologie d'estimation des paramètres cinétiques.....	292
6.3.4.	Application de la loi cinétique au procédé	295
6.4.	Conclusions	298
 Conclusion générale et perspectives.....		301
 Références bibliographiques.....		309
 Nomenclature.....		333
 Annexes.....		337

Introduction générale

L'élaboration de particules de taille micronique ou nanométrique est une thématique de recherche prometteuse, soutenue par différentes branches de l'industrie allant du biomédical à la cosmétique en passant par la catalyse. En effet, une telle taille de particules confère au matériau des propriétés physiques et chimiques uniques et nouvelles, non rencontrées avec les matériaux de plus grande dimension.

Les oxydes métalliques et en particulier les oxydes de fer sont d'excellents exemples de l'intérêt de diminuer la taille pour accéder à des propriétés d'usages nouvelles ou améliorées. Les nanoparticules d'oxyde de fer offrent des propriétés magnétiques, électriques et optiques intéressantes ainsi qu'une grande réactivité chimique leur conférant une large gamme de domaines d'applications tels que le biomédical, le traitement des eaux, la catalyse, les capteurs de gaz, les accumulateurs lithium-ion, la décoration ou la cosmétique.

Les verrous scientifiques et technologiques dans le domaine de la synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer sont multiples. Au niveau du procédé, on peut distinguer une problématique majeure qui réside dans la mise en place d'un procédé simple, compact et reproductible permettant de synthétiser des nanoparticules ayant des propriétés contrôlées.

Plusieurs procédés ont été conçus pour la synthèse de particules nanométriques d'oxyde de fer tels que le sol-gel, la précipitation, la microémulsion, le spray pyrolyse ou la décomposition, mais beaucoup d'entre eux impliquent de nombreuses étapes de synthèse risquant d'impacter la reproductibilité des propriétés du produit formé, ou ont une faible capacité de production et sont coûteux.

Dans ce contexte, depuis plusieurs années l'équipe de « traitement et mise en forme de solides divisés en voie sèche » du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse a orienté ses recherches dans le domaine de l'élaboration de microparticules et de nanoparticules par voie sèche, en réacteur à lit fluidisé. La faisabilité du procédé a été démontrée dans des études antérieures en l'appliquant à la production de particules microniques et nanométriques d'oxyde de manganèse. L'originalité de ce nouveau procédé à lit fluidisé réside dans la synthèse de nanoparticules à l'aide d'un procédé simple et continu, mettant en œuvre une étape de génération des particules dans un réacteur à lit fluidisé, suivie d'une étape de calcination de la poudre formée dans un réacteur à lit transporté.

La compréhension des phénomènes mis en jeu dans le procédé est complexe à cause des couplages intimes entre les phénomènes hydrodynamiques, thermiques, physico-chimiques et réactionnels. Or ils influencent les propriétés d'usage du produit formé. Il convient donc de les découpler.

L'objectif de cette thèse consiste à comprendre les problématiques scientifiques liées d'une part aux choix des conditions de travail les plus adaptées permettant d'obtenir des particules de propriétés physico-chimiques et structurales contrôlées et d'autre part aux mécanismes réactionnels associés aux différentes étapes du procédé à lit fluidisé. Ces différentes études ont été couplées à des analyses de la composition chimique, des analyses des propriétés structurales, morphologiques et surfaciques ainsi qu'à des analyses thermiques. De plus, au cours de ce travail nous nous sommes intéressés à effectuer l'étude cinétique de l'étape réactionnelle limitante de la transformation du précurseur en oxyde de fer.

Ce manuscrit s'articule autour de six chapitres :

- dans le premier chapitre, nous présentons principalement une synthèse bibliographique portant sur les méthodes de synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer de type hématite. Après des généralités sur les propriétés et les applications des oxydes de fer et des nanoparticules d'oxyde de fer, nous décrivons les méthodes conventionnelles de synthèse de nanoparticules d'hématite ainsi que la technique d'élaboration de particules microniques et nanométriques en voie sèche dans un lit fluidisé, déjà mise en œuvre pour d'autres études,
- le deuxième chapitre est dédié à la description des différentes installations utilisées et du protocole expérimental mis en œuvre. Les techniques de caractérisation permettant d'accéder aux propriétés chimiques, thermiques, structurales, morphologiques et surfaciques des produits sont également présentées,
- le troisième chapitre présente un premier essai réalisé à l'aide du procédé en voie sèche du LGC. Il est consacré à la caractérisation du produit formé lors de l'étape de génération du solide dans le réacteur à lit fluidisé ainsi que de celui sortant du procédé. Ces produits sont positionnés par rapport à des produits du commerce ou présentés dans la bibliographie. La comparaison passe par la caractérisation de la composition chimique et des propriétés structurales et surfaciques des divers constituants,

- dans le quatrième chapitre, nous étudions l'influence de divers paramètres de fonctionnement du procédé sur la composition chimique ainsi que sur les propriétés structurales et surfaciques des particules produites aux différentes étapes du procédé à lit fluidisé. Ces paramètres sont relatifs à l'étape de génération du solide et à l'étape de calcination,
- au cours du cinquième chapitre, les mécanismes réactionnels mis en jeu lors des étapes de génération du solide et de calcination sont caractérisés. Pour pouvoir comprendre les réactions qui ont lieu dans le procédé, il est nécessaire, dans un premier temps, d'identifier les mécanismes de décomposition du précurseur utilisé dans le procédé en voie sèche. Ceci est réalisé à l'aide d'une thermobalance, d'un four à moufle et d'une veine de séchage,
- enfin, dans le dernier chapitre est présentée une étude portant sur la cinétique de transformation de la ferrihydrite en hématite, réaction qui a eu lieu dans le four de calcination et qui est l'étape limitante du mécanisme réactionnel.

Chapitre 1

Etude bibliographique

Sommaire

1.1.	Les oxydes de fer.....	23
1.1.1.	Généralités sur les oxydes de fer	23
1.1.2.	Propriétés physico-chimiques.....	25
1.1.3.	Propriétés structurales	25
1.1.4.	Propriétés magnétiques.....	25
1.1.4.1.	Généralités sur le magnétisme	25
1.1.4.2.	Le magnétisme des oxydes de fer	29
1.1.5.	Propriétés électriques et optiques des oxydes de fer	30
1.1.5.1.	Semi-conducteur et absorption optique	30
1.1.5.2.	La semi-conduction des oxydes de fer	31
1.2.	Les nanoparticules d'oxyde de fer	31
1.2.1.	Généralités sur les nanoparticules	31
1.2.2.	Applications des nanoparticules d'oxyde de fer	32
1.2.2.1.	Applications biomédicales.....	33
1.2.2.2.	Applications au traitement des eaux usées.....	34
1.2.2.3.	Applications catalytiques.....	34
1.2.2.4.	Application aux capteurs de gaz.....	35
1.2.2.5.	Applications aux accumulateurs lithium-ion	35
1.2.2.6.	Applications décoratives et cosmétiques	35
1.3.	Méthodes de synthèse de nanoparticules d'hématite	36
1.3.1.1.	Synthèse par décomposition thermique	36
1.3.1.2.	Synthèse par spray pyrolyse	37
1.3.1.3.	Synthèse par précipitation ou par co-précipitation	40
1.3.1.4.	Synthèse par voie hydrothermale	42
1.3.1.5.	Synthèse par hydrolyse forcée	43
1.3.1.6.	Synthèse par méthode sol-gel	44
1.3.1.7.	Synthèse par microémulsion	44
1.4.	Synthèse de nanoparticules en réacteur à lit fluidisé	46
1.4.1.	Origine du procédé	46
1.4.2.	Séchage de suspensions	49
1.4.3.	Génération de particules microniques et nanométriques d'oxyde de manganèse.....	49
1.5.	Conclusions	52

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique sur les nanoparticules d'oxyde de fer et les méthodes de synthèse de particules d'oxyde de fer de type hématite. Il est divisé en quatre parties.

La première concerne les propriétés des oxydes de fer. Nous présenterons des éléments bibliographiques concernant les principales propriétés physico-chimiques, structurales, magnétiques, électriques et optiques de ces oxydes qui les rendent intéressants pour différents domaines d'applications.

Dans la deuxième partie du chapitre nous présenterons les propriétés spécifiques des nanoparticules et les domaines d'applications des nanoparticules d'oxyde de fer.

Dans la troisième partie, nous présenterons les méthodes les plus utilisées pour l'élaboration de nanoparticules d'hématite. Le principe de ces méthodes, ainsi que leurs avantages et inconvénients seront énoncés.

Finalement, la méthode de synthèse de nanoparticules en réacteur à lit fluidisé mise au point par notre laboratoire sera décrite. L'accent sera mis sur les travaux antérieurs qui sont à l'origine de ce nouveau procédé.

1.1. Les oxydes de fer

1.1.1. Généralités sur les oxydes de fer

Les oxydes de fer existent sous de nombreuses formes. La magnétite (Fe_3O_4), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sont les plus courantes (Cornell et Schwertmann, 2003).

Le premier oxyde de fer découvert dans le sol est l'hématite qui est très stable thermodynamiquement sous les conditions atmosphériques et est la forme finale de nombreuses transformations d'autres types d'oxydes de fer. L'hématite peut également être synthétisée et les méthodes les plus utilisées sont (Schwertmann et Cornell, 2000) :

- la décomposition thermique d'un hydroxyde de fer (FeOOH) ou d'un sel de fer à une température entre 500 et 600 °C,
- l'hydrolyse forcée d'une solution d'un sel de fer III tel que $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, ou FeCl_3 en milieu acide (pH 1-2) ou à une température supérieure à 100 °C.

La magnétite est également présente dans le sol. Elle n'est pas stable thermodynamiquement sous une atmosphère d'oxygène et possède le magnétisme le plus important parmi les oxydes de fer. Elle peut être synthétisée par (Schwertmann et Cornell, 2000) :

- une oxydation partielle d'une solution de fer II avec une solution de nitrate de potassium (KNO_3) dans un milieu alcalin à une température de 90 °C,
- une précipitation de deux solutions de sel de fer II et III avec un rapport fer II/fer III de 0,5 ou de 10.

La maghémite est elle aussi présente dans le sol. Néanmoins, elle est métastable. Elle peut être synthétisée par (Schwertmann et Cornell, 2000) :

- un traitement thermique de la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) ou de la magnétite dans un four à une température de 250 °C pendant deux heures,
- une oxydation de deux solutions de chlorure de fer (FeCl_3 et FeCl_2) sous un flux d'air à une température de 20 °C.

La transformation de phase entre les trois oxydes de fer (hématite, magnétite et maghémite) est possible sous certaines conditions :

- la magnétite peut être oxydée en maghémite, sous air entre 200 et 500 °C selon la réaction (Cornell et Schwertmann, 2003) :



- la maghémite est transformée en hématite par chauffage sous air entre 370 et 600 °C. Cette température de transformation dépend de la méthode de synthèse de la maghémite et de la présence d'impuretés (Cornell et Schwertmann, 2003),
- l'hématite peut être transformée en magnétite, entre 350 et 600 °C, sous une atmosphère réductrice (H_2 , CO , composé organique) selon la réaction (Cornell et Schwertmann, 2003) :



1.1.2. Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques des oxydes de fer (hématite, magnétite et maghémite) à l'état massif sont rassemblées dans le tableau 1.1.

Oxyde de fer	Couleur	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Température de fusion (°C)	Masse volumique (kg.m ⁻³)
Hématite	Rouge à noir	160	1350	5260
Magnétite	noir	232	1583-1597	5180
Maghémite	marron	160	-	4870

Tableau 1.1 : Propriétés physico-chimiques des oxydes de fer (Cornell et Schwertmann, 2003)

1.1.3. Propriétés structurales

La magnétite et la maghémite possèdent une structure spinelle. La structure de la magnétite est composée d'un assemblage compact cubique aux faces centrées (ABC) d'ions O²⁻ délimitant des sites cristallographiques octaédriques et tétraédriques dans lesquels prennent place les différents cations nécessaires à la neutralité de la maille (figure 1.1-(a)). Les ions Fe³⁺ sont distribués aléatoirement entre les sites octaédriques et tétraédriques et les ions Fe²⁺ occupent uniquement les sites octaédriques. La maghémite possède une structure spinelle similaire à celle de la magnétite mais en diffère par la présence de lacunes distribuées dans le sous-réseau cationique des sites octaédriques (figure 1.1-(b)). Le paramètre de maille de la magnétite est $a = 8,396 \text{ \AA}$ et celui de la maghémite est $a = 8,347 \text{ \AA}$ (Teja et Koh, 2009).

La structure cristalline de l'hématite, quant à elle, est de type rhomboédrique. Cette structure est constituée par des ions oxygène occupant un arrangement hexagonal (ABAB) avec des ions Fe³⁺ occupant des sites octaédriques (figure 1.2). Les paramètres de maille de l'hématite sont $a = 5,034 \text{ \AA}$ et $c = 13,75 \text{ \AA}$ (Teja et Koh, 2009).

1.1.4. Propriétés magnétiques

1.1.4.1. Généralités sur le magnétisme

Le magnétisme est un phénomène physique au cours duquel des forces attractives ou répulsives se manifestent entre deux matériaux.

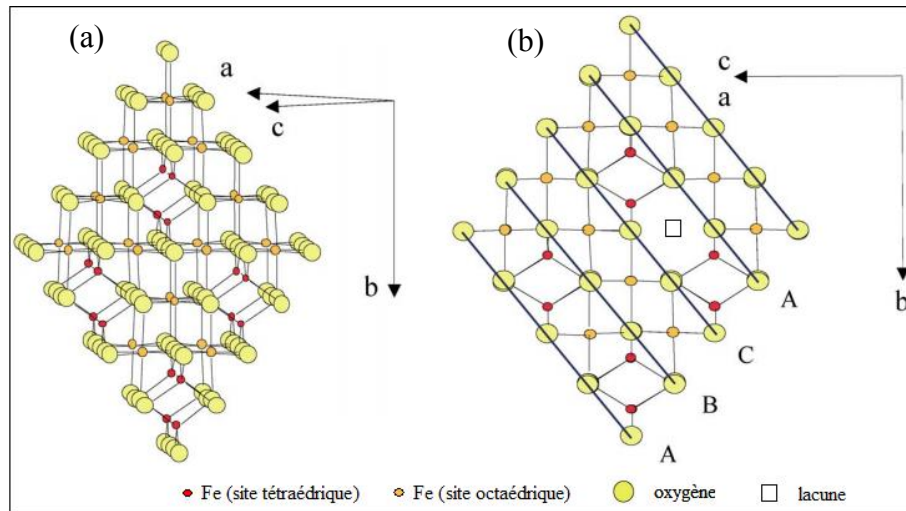


Figure 1.1 : Structures cristallines de la magnétite (a) et de la maghémite (b) (Cudennec et Lecerf, 2005).

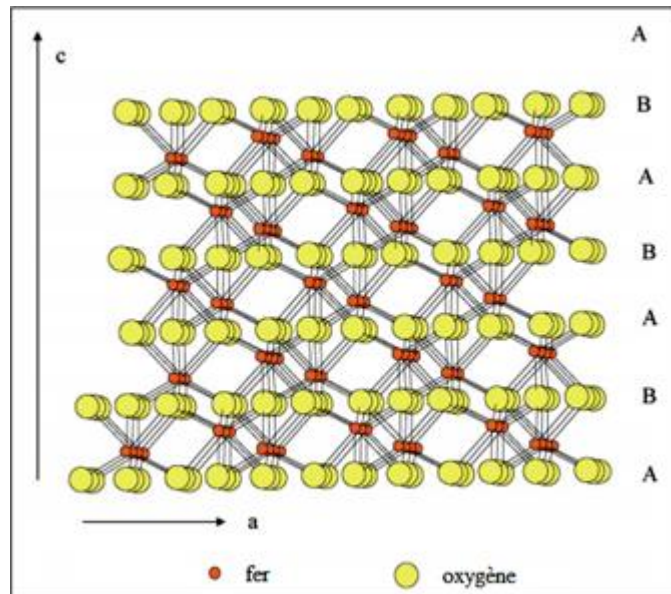


Figure 1.2 : Structure cristalline de l'hématite (Cudennec et Lecerf, 2005).

A l'échelle de l'atome, le magnétisme résulte du mouvement des électrons. En effet, une charge électrique en mouvement est une source de champ magnétique et on peut lui associer un moment magnétique (Lévy, 1997, Du Trémolet de Lacheisserie, 2000). Deux sources sont à l'origine du moment magnétique :

- le mouvement des électrons autour du noyau appelé le moment orbital,
- le mouvement intrinsèque de l'électron autour de lui-même appelé le moment de spin.

L'application d'un champ magnétique extérieur a comme effet d'orienter les moments magnétiques dans une direction déterminée. Selon l'arrangement de ces moments, en l'absence et en présence d'un champ magnétique, les matériaux magnétiques sont classés en quatre catégories en fonction de leur type de magnétisme (Jiles, 1991, Lévy, 1997, Du Trémolet de Lacheisserie, 2000, Kaufmann, 2003, Ida, 2004) :

- le diamagnétisme, qui caractérise les matériaux qui ne comportent que des atomes non magnétiques. L'origine de ce phénomène provient d'une déformation du mouvement orbital des électrons. Lors de l'application d'un champ magnétique extérieur, le matériau acquiert un moment permanent de sens opposé à la direction du champ. Le cuivre, le mercure, le plomb, l'argent et l'or sont des matériaux diamagnétiques.
- le paramagnétisme, qui caractérise les matériaux possédant des moments magnétiques permanents. Un matériau paramagnétique ne présente une aimantation qu'en présence d'un champ magnétique extérieur. Les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ. Par contre en l'absence du champ, l'orientation de ces moments est distribuée aléatoirement dans la matière (figure 1.3). Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale s'annule. L'aluminium, le platine et le manganèse sont des matériaux paramagnétiques.

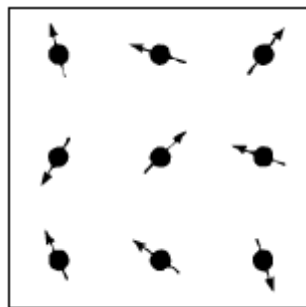


Figure 1.3 : Organisation des moments magnétiques d'un matériau paramagnétique
(Du Trémolet de Lacheisserie, 2000).

- le ferromagnétisme, qui caractérise les matériaux dont les moments magnétiques d'atomes voisins sont arrangés de façon parallèle (figure 1.4). Les matériaux présentent alors une aimantation spontanée due à cet alignement. Les matériaux ferromagnétiques ont la capacité de s'aimanter très fortement sous l'effet d'un champ magnétique extérieur et peuvent garder l'aimantation même en son absence. A une température de 0 K, le matériau ferromagnétique possède une aimantation spontanée appelée aimantation à saturation. Ce comportement magnétique disparaît au-dessus

d'une température critique appelée température de Curie. Ainsi, les moments magnétiques sont désordonnés et le comportement paramagnétique prédomine. Le fer, le cobalt et le nickel sont des matériaux ferromagnétiques.

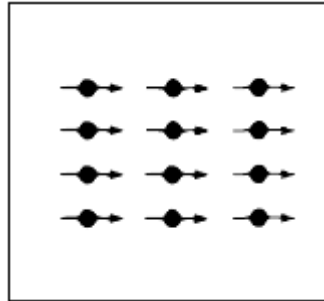


Figure 1.4 : Organisation des moments magnétiques d'un matériau ferromagnétique
(Du Trémolet de Lacheisserie, 2000).

- l'antiferromagnétisme, qui caractérise les matériaux dont les moments magnétiques sont arrangés de façon antiparallèle (figure 1.5). Ces moments magnétiques se divisent en deux sous réseaux égaux et opposés, de sorte qu'en l'absence d'un champ magnétique l'aimantation totale est nulle. L'antiferromagnétisme disparaît au-dessus d'une température critique appelée température de Néel. Au-dessus de cette température le comportement paramagnétique prédomine. Les oxydes de manganèse et de nickel, la goethite (α -FeOOH), la lépidocrocite (γ -FeOOH) et l'akaganéite (β -FeOOH) sont des matériaux antiferromagnétiques.

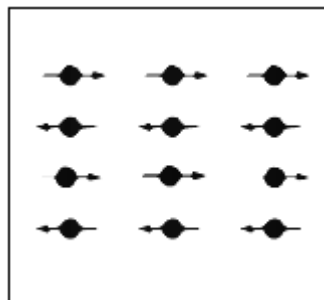


Figure 1.5 : Organisation des moments magnétiques d'un matériau antiferromagnétique
(Du Trémolet de Lacheisserie, 2000).

- le ferrimagnétisme, qui caractérise les matériaux dont les moments magnétiques de deux sous réseaux présentent des amplitudes différentes d'une part et sont opposés d'autre part (figure 1.6). Un matériau ferrimagnétique présente alors une aimantation spontanée, comme dans les matériaux ferromagnétiques, due à la compensation

incomplète des moments magnétiques. Le comportement ferrimagnétique disparaît au-dessus de la température de Curie. Les ferrites ont un comportement ferrimagnétique.

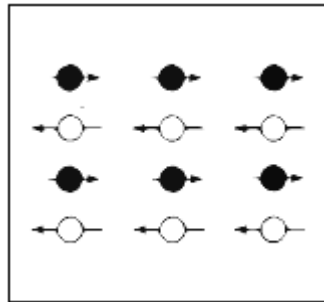


Figure 1.6 : Organisation des moments magnétiques d'un matériau ferrimagnétique
(Du Trémolet de Lacheisserie, 2000).

1.1.4.2. *Le magnétisme des oxydes de fer*

Dans ce qui suit, nous précisons les propriétés magnétiques (type de magnétisme, aimantation à saturation et température de Curie) des oxydes de fer (Du Trémolet de Lacheisserie, 2000, Cornell et Schwertmann, 2003, Teja et Koh, 2009).

La magnétite est le minéral magnétique responsable des plus fortes aimantations. Elle est ferrimagnétique à la température ambiante et a une température de Curie de 850 K. Son aimantation à saturation est de 90-92 $\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ à la température ambiante.

La maghémite possède le même réseau cristallin ferrimagnétique que la magnétite. Sa température de Curie est comprise entre 820 K et 986 K. Elle est difficile à déterminer expérimentalement car la maghémite subit une transformation allotropique irréversible en se changeant en hématite à une température de l'ordre de 673 K, accompagnée d'une perte de son aimantation. La maghémite est caractérisée par une aimantation à saturation de 70-80 $\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}$.

L'hématite présente un faible ferromagnétisme à la température ambiante. Elle est paramagnétique à des températures supérieures à sa température de Curie de 956 K. Elle est caractérisée par une aimantation à saturation de 0,4 $\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ soit environ 0,5 % de l'aimantation de la magnétite. L'hématite est aussi caractérisée par une température de transition d'un état ferromagnétique à un état antiferromagnétique. Cette température est appelée la transition de Morin et est égale à 260 K.

1.1.5. Propriétés électriques et optiques des oxydes de fer

1.1.5.1. *Semi-conducteur et absorption optique*

Les matériaux sont caractérisés par deux bandes d'énergies :

- la bande de valence, qui correspond à une bande d'énergie entièrement remplie d'électrons de valence qui ne participent pas à la conduction de l'électricité,
- la bande de conduction, qui est une bande vide et définie comme le premier niveau énergétique au-dessus de la bande de valence où accèdent les électrons excités.

L'écart d'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est appelée énergie de bande interdite.

La conductivité électrique est la capacité d'un matériau à déplacer un électron de la bande de valence à la bande de conduction, permettant ainsi le passage du courant électrique.

Il existe deux classes de matériaux selon leur capacité de transfert de la charge à 0 K : les conducteurs et les isolants. Les conducteurs permettent le passage du courant électrique. Dans leur cas, les deux bandes d'énergies se chevauchent. Les isolants ne permettent pas le passage du courant électrique. L'énergie de leur bande interdite est de l'ordre 3,5 à 6 eV (Lévy, 1995, Gerl et Issi, 1997, Fukuda, 1999, Neamen, 2003).

Une autre classification distingue les isolants qui conduisent l'électricité dès que la température augmente et se comportent donc comme les conducteurs, ce sont les semi-conducteurs. La différence entre un semi-conducteur et un isolant est due à la largeur de la bande interdite. L'énergie de la bande interdite des semi-conducteurs est inférieure à celle des isolants (Lévy, 1995, Gerl et Issi, 1997, Fukuda, 1999, Neamen, 2003).

Les propriétés optiques d'un semi-conducteur, dans le domaine visible, ultraviolet ou infrarouge, sont fortement liées à l'énergie de la bande interdite. Pour exciter optiquement un semi-conducteur, on le soumet à un rayonnement lumineux avec une énergie de photon supérieure à l'énergie de la bande interdite, ce qui induit un phénomène d'absorption de l'énergie incidente. Notons que la longueur d'onde est inversement proportionnelle à l'énergie de la bande interdite. Ainsi, la limite correspondante d'absorption en longueur d'onde vaut l'inverse de la limite en énergie.

1.1.5.2. La semi-conduction des oxydes de fer

L'hématite, la maghémite et la magnétite sont des semi-conducteurs. Elles possèdent respectivement une énergie de bande interdite de 2,2, 2,03 et 0,1 eV (Cornell et Schwertmann, 2003). L'hématite et la maghémite absorbent dans le domaine visible. La magnétite absorbe dans le domaine infrarouge.

1.2. Les nanoparticules d'oxyde de fer

1.2.1. Généralités sur les nanoparticules

On appelle nanoparticule une particule de taille comprise entre 1 et 100 nm. Les matériaux de cette taille confèrent souvent des propriétés physiques et chimiques uniques et nouvelles, non rencontrées avec les matériaux de plus grande taille. Les nanoparticules trouvent des applications dans de nombreux domaines allant du biomédical à la cosmétique en passant par la catalyse.

A l'échelle nanométrique, les matériaux présentent des caractéristiques différentes de celles des mêmes matériaux à l'état massif. En effet, à l'échelle macroscopique, les atomes de surface sont en nombre négligeable par rapport à l'ensemble des atomes qui constituent les particules. Par conséquent, ils jouent un rôle négligeable sur les propriétés des matériaux. A l'échelle nanométrique, la proportion des atomes d'une particule qui se trouve à sa surface augmente (par exemple pour un cube de fer de 1 cm de côté, le pourcentage des atomes à la surface est de 10^{-5} % et pour un cube de 10 nm de côté, le pourcentage des atomes à la surface est de 10 %). Ceci engendre une modification des propriétés mettant en jeu les échanges à l'interface entre le matériau et son environnement telles que la tension superficielle et la réactivité chimique des particules. L'augmentation de la proportion des atomes influence aussi la forme d'équilibre d'un cristal. En effet, dans les conditions d'équilibre thermodynamique, la forme d'un cristal est unique (Cao et Wang, 2011, Lahmani et al., 2012).

De par leur nombre fini d'atomes, les nanoparticules métalliques ont des propriétés différentes de celles du matériau à l'état massif : température de fusion, propriétés optiques, propriétés magnétiques. Ainsi, la couleur d'une nanoparticule métallique peut être différente de celle du même métal massif.

Les propriétés magnétiques des particules sont également influencées par l'état nanocristallin comme l'aimantation à saturation et les températures de Curie et de Néel qui diminuent considérablement à l'échelle nanométrique. De plus, le processus d'aimantation change à l'échelle nanométrique au-dessous d'une taille critique (R_c) de la particule. En effet, un matériau ferromagnétique constitué de plusieurs domaines magnétiques à l'état massif ne présente plus qu'un seul domaine à l'échelle nanométrique. Un domaine est une région dans laquelle les moments magnétiques sont alignés dans un seul sens. En conséquence, les nanoparticules de taille inférieure à R_c , deviennent superparamagnétiques. Ce phénomène a lieu à partir d'une température donnée qu'on appelle température de blocage, T_B , au-dessus de laquelle la particule se comporte comme si elle n'était pas ferromagnétique (Teja et Koh, 2009, Hasany et al., 2012, Lahmani et al., 2012).

Les nanomatériaux ont des propriétés optiques et électriques spécifiques. Par exemple, la diminution du nombre d'atomes dans un semi-conducteur nanométrique induit un décalage de seuil d'absorption vers les plus hautes énergies traduisant ainsi une augmentation de la bande interdite. La conductivité électrique peut diminuer ou augmenter avec la taille des nanoparticules selon le type de matériau (Cao et Wang, 2011, Lahmani et al., 2012).

Les propriétés magnétiques, électriques et optiques des nanoparticules sont aussi influencées par leur taille, leur morphologie, leur degré de cristallinité et leur composition chimique. Cependant un contrôle judicieux de ces paramètres est très difficile. Par conséquent, les propriétés des nanoparticules d'un même matériau peuvent être différentes selon les méthodes de synthèse (Gubin et al., 2005).

Par ailleurs, les nanoparticules présentent actuellement un grand débat quant à leurs risques toxicologiques. En effet, elles peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement et la santé. Cette inquiétude est issue de l'utilisation croissante des nanoparticules dans différentes applications comme les appareils électroniques, le textile, l'alimentation, les produits cosmétiques ou encore les protections solaires (Nel et al., 2006, Buzzea et al., 2007, Ju-Nam et Lead, 2008, Darlington et al., 2009, Yah et al., 2012, Leung et al., 2015).

1.2.2. Applications des nanoparticules d'oxyde de fer

Les nanoparticules d'oxyde de fer sont d'excellents exemples de l'intérêt de diminuer la taille pour accéder à des propriétés d'usages nouvelles ou améliorées. Les diverses propriétés des nanoparticules d'oxyde de fer (magnétique, électrique, optique et réactivité)

permettent une large gamme de domaines d'applications tels que le biomédical, le traitement des eaux, la catalyse, les capteurs de gaz, les accumulateurs lithium-ion, la décoration et la cosmétique.

1.2.2.1. Applications biomédicales

Les nanoparticules d'oxyde de fer de type magnétite et maghémite ont des applications diverses dans le domaine de la biomédecine (vecteurs biomédicaux, hyperthermie, imagerie par résonance magnétique). Ces nanoparticules sont utilisées dans ce domaine en raison de leur biocompatibilité et de leur faible toxicité pour le corps humain (Tartaj et al., 2003, Gupta et Gupta, 2005, Haw et al., 2010, Mahdavi et al., 2013).

Des nanoparticules d'oxyde de fer superparamagnétique ont été utilisées comme vecteurs biomédicaux. Le fonctionnement de ces vecteurs consiste à délivrer, sous l'effet d'un champ magnétique, le médicament externe vers la zone à traiter où il sera libéré localement. Ceci permet de réduire la dose de médicament et d'éviter d'éventuels effets secondaires. L'application de particules possédant un comportement superparamagnétique permet d'avoir une stabilité de ces particules dans les vaisseaux sanguins à la température ambiante. En effet, une aimantation spontanée conduit à l'agglomération des particules qui peut entraîner le blocage dans la circulation sanguine (Gupta et Gupta, 2005, Neuberger et al., 2005, Wagstaff et al., 2012, Marcu et al., 2013).

Une autre application des nanoparticules d'oxyde de fer est le traitement de tumeurs par hyperthermie. Ce type de thérapie a la même finalité que celle présentée précédemment, mais utilise une élévation de la température, entre 42,5 et 44 °C, induisant ainsi la destruction des cellules malades. Cela consiste à provoquer, par un champ magnétique, un échauffement local grâce à des nanoparticules situées dans la zone à traiter (Gupta et Gupta, 2005, Ito et al., 2005, Wust et al., 2006, Guardia et al., 2012, Hayashi et al., 2013, Malekigorji et al., 2014).

Ces nanoparticules sont aussi utilisées comme agents de contraste en imagerie par résonance magnétique (IRM) (Weissleder et al., 1991, McLachlan et al., 1994, Bonnemain, 1998, Gupta et Gupta, 2005, Di Marco et al., 2007, Haw et al., 2010, Wang, 2011, Lee et Hyeon, 2012, Malekigorji et al., 2014, Wang et al., 2015). Cette technique d'imagerie médicale permet d'observer les tissus mous du corps. Cependant, dans certains cas, le contraste de l'image est insuffisant pour différencier les zones saines des zones malades, d'où l'utilisation de ces agents de contraste. Par exemple dans le cas du foie, les zones saines

absorbent les nanoparticules. Elles apparaissent alors en sombre sur l'image. En revanche, les nanoparticules ne pénètrent pas les tumeurs, qui apparaissent donc en clair (Weissleder et al., 1991).

1.2.2.2. Applications au traitement des eaux usées

La protection de l'environnement est devenue l'une des préoccupations majeures actuelles dans la mesure où sa dégradation, sa pollution et ses modifications ont atteint des proportions importantes à l'échelle mondiale. Cette prise de conscience sur la pollution se traduit sur le terrain par différentes actions telles que la gestion des effluents (métaux lourds, matières organiques) issus des eaux usées.

Les nanoparticules d'oxyde de fer (magnétite, maghémite et hématite) sont utilisées dans le domaine du traitement des eaux usées en tant qu'adsorbants de métaux lourds et de polluants organiques. Elles présentent un important potentiel d'adsorption et d'élimination des métaux lourds et de la matière organique, et un post traitement facilité par une séparation liquide/solide aisée à l'aide d'un champ magnétique (Chowdhury et Yanful, 2010, Hu et al., 2010, Iram et al., 2010, Nassar, 2010, Zhang et al., 2010, Zhao et al., 2010, Panneerselvam et al., 2011, Xu et al., 2012, Al-Saad et al., 2012, Karami, 2013, Shipley et al., 2013, Akhbarizadeh et al., 2014, Dave et Chopda, 2014, Shan et al., 2014, Kumari et al., 2015).

Les nanoparticules d'hématite sont également des matériaux très intéressants pour la photocatalyse des polluants organiques dans des conditions de lumière visible. La technique repose sur l'excitation de ce type d'oxyde de fer par une source de lumière dans le domaine visible afin d'induire des réactions d'oxydo-réduction. Les substances toxiques se trouvant dans le milieu aqueux subissent une oxydation qui modifie leurs structures, les rendant moins toxiques et plus biodégradables (Lei et al., 2006, Chirita et Grozescu, 2009, Bharathi et al., 2010, Peng et al., 2010, Xu et al., 2012, Yang et al., 2012, Guo et al., 2013, Chen et Lin, 2014, Atabaev, 2015, Liang et al., 2015).

1.2.2.3. Applications catalytiques

De nombreuses recherches portent sur l'utilisation de nanoparticules d'oxyde de fer (magnétite, maghémite et hématite) comme catalyseur dans plusieurs réactions chimiques en raison de leur grande réactivité de surface. Ces nanoparticules sont utilisées dans le procédé Fischer Tropsch et les procédés d'oxydation des alcools, du formaldéhyde, du CO et des

particules de suie produites par les véhicules à moteur diesel (Mahajan et al., 2003, Khedr et al., 2006, Li et al., 2008, Xue et al., 2009, Zhang et al., 2009, Wagloehner et al., 2014, Shaikh et al., 2014, Tu et al., 2015).

1.2.2.4. Application aux capteurs de gaz

Les capteurs de gaz sont des dispositifs composés de matériaux capables de réagir et de nous avertir de la présence d'une espèce gazeuse (telle que CO₂, N₂, CH₄). Ceci est lié à la modification des propriétés des matériaux telles que la conductivité électrique ou l'absorption spectroscopique. Les capteurs à base de semi-conducteur d'oxyde de fer (hématite et maghémite) sont largement utilisés dans ce domaine. En effet, la variation de la concentration d'un gaz présent dans le milieu ambiant induit une variation de sa conductivité électrique (Suri et al., 2002, Jing et al., 2006, Wu et al., 2006, Gou et al., 2008, Sun et al., 2010a, Huang et al., 2011, Kim et al., 2011, Cuong et al., 2012, Cao et al., 2013, Long et al., 2014, Yan et al., 2014, Cuong et al., 2015).

1.2.2.5. Applications aux accumulateurs lithium-ion

Le principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion consiste en l'échange réversible des ions lithium entre une électrode négative (anode) et une électrode positive (cathode). Cet échange se fait au sein d'un électrolyte liquide contenant les ions mobiles. Un accumulateur lithium-ion est donc constitué de deux électrodes, au sein desquelles se produisent les réactions électrochimiques d'oxydoréduction et qui permettent de stocker les électrons, vecteurs du courant électrique. Les nanoparticules d'oxyde de fer (magnétite, maghémite et hématite) ont été testées comme électrodes dans ces batteries et ont présenté des performances remarquables en ayant une grande capacité de stockage d'énergie (Wu et al., 2006, Manuel et al., 2008, Kim et al., 2010, Kim et al., 2011, Koo et al., 2012, Chaudhari et al., 2013, Lee et al., 2013, Lu et al., 2013, Zhang et al., 2013, Chen et al., 2014, Lin et al., 2014, Wu et al., 2015, Xiong et al., 2015).

1.2.2.6. Applications décoratives et cosmétiques

Les nanoparticules d'oxyde de fer (magnétite et hématite) offrent un pouvoir de coloration élevé. Elles sont donc souvent utilisées dans la synthèse de pigments pour la peinture de céramique (Sreeram et al., 2006, Dengxin et al., 2008, Pailhé et al., 2008, Fouda et al., 2012, Shen et al., 2013, Mufti et al., 2014). Les nanoparticules d'hématite ont également

montré une efficacité dans les produits cosmétiques comme dans les crèmes solaires (Truffault et al., 2010, Piccirillo et al., 2014). Dans ces applications, ce sont leurs propriétés optiques dans le domaine du visible et de l'ultraviolet qui sont utilisées.

1.3. Méthodes de synthèse de nanoparticules d'hématite

Dans cette partie, nous nous intéressons aux méthodes de synthèse de nanoparticules d'hématite. Il en existe plusieurs : la décomposition thermique, le spray pyrolyse, la précipitation, la voie hydrothermale, l'hydrolyse forcée, le sol-gel ou la microémulsion. Nous les présentons en précisant leurs avantages et inconvénients. Les auteurs décrivent les protocoles expérimentaux mis en œuvre, mais rares sont ceux qui précisent les mécanismes réactionnels conduisant du précurseur à l'hématite.

1.3.1.1. Synthèse par décomposition thermique

La synthèse de nanoparticules d'hématite par décomposition thermique consiste en une décomposition de sel de fer (nitrate de fer III nonahydraté, hydroxyde de fer, iodate de fer III, oxalate de fer II dihydraté) ou d'un oxyde de fer (maghémite) sous air à des températures supérieures à 175 °C, pendant une durée variable (20 min - 100 heures). Pour la mise en œuvre de cette méthode de synthèse, une faible quantité de précurseur (entre 1 et 5 g) est mise dans un creuset en alumine, qui est à son tour placé dans un four à moufle chauffé à la température de réaction étudiée (Ristić et Musić, 2006, Hermanek et al., 2007, Tong et al., 2010, Darezereshki, 2011, Tadic et al., 2012, Al-Gaashani et al., 2013).

L'ajustement de la température et de la durée de décomposition permet de contrôler les propriétés des nanoparticules d'hématite (taille, morphologie, réactivité, propriétés magnétiques et optiques) (Hermanek et al., 2007, Tong et al., 2010, Al-Gaashani et al., 2013).

Al-Gaashani et al. (2013) ont étudié l'influence de la température de décomposition sur la taille, la morphologie et la cristallinité de nanoparticules d'hématite formées à partir du nitrate de fer nonahydraté. L'augmentation de la température de décomposition de 300 à 600 °C conduit à une augmentation de la cristallinité et de la taille des particules élémentaires, ainsi qu'à une modification de la morphologie (d'un produit composé de nanoparticules et microparticules de forme fibreuses à un produit composé de nanoparticules et microparticules sous forme de corail). En effet, en augmentant la température, les phénomènes de collision et coalescence des particules prédominent d'où l'augmentation de leur taille. De plus, la

formation des différentes morphologies a été attribuée à une décomposition du précurseur lente à faible température ou rapide à haute température. A haute température, les réactions de décomposition, fusion et échappement des gaz (NO et O_2), sont effectuées simultanément ce qui conduit à une structure poreuse. Les résultats de cette étude corroborent ceux présentés par Tong et al. (2010). Par ailleurs, Al-Gaashani et al. (2013) ont également montré qu'une augmentation de la température permet d'obtenir de meilleures propriétés optiques et une diminution de la valeur de la bande interdite.

Concernant l'influence du temps de réaction (temps de séjour), Hermanek et al. (2007) et Al-Gaashani et al. (2013) ont remarqué que l'augmentation de ce facteur conduit à une diminution de la surface spécifique et une augmentation de la taille des particules élémentaires.

La décomposition thermique est une méthode de synthèse simple à mettre en œuvre. Par contre, elle conduit à la formation de nanoparticules agglomérées entre elles et de taille non homogène. De plus, l'obtention des nanoparticules d'hématite nécessite dans certains cas une température de four très élevée, selon le type de précurseur utilisé. Par exemple, Ristić et Musić (2006), en utilisant l'iodate de fer III comme précurseur, n'ont obtenu une décomposition totale de celui-ci en hématite qu'à une température de l'ordre de 900 °C.

1.3.1.2. Synthèse par spray pyrolyse

La synthèse par spray pyrolyse consiste à pulvériser une solution de sel de fer sous forme de gouttelettes qui seront transportées par de l'air dans un four afin d'être transformées en oxyde de fer de type hématite. Le procédé se déroule comme suit : le solvant s'évapore, donnant lieu à une solidification du soluté au sein des gouttelettes, puis une opération de décomposition à haute température permet de former des particules d'hématite qui adoptent la forme et la taille des gouttelettes. Elles sont généralement sphériques. Les précurseurs les plus utilisés pour former ces particules d'hématite sont le nitrate de fer nonahydraté, le chlorure de fer hexahydraté et l'acétate de fer. De l'eau, du méthanol ou de l'éthanol sont utilisés comme solvants. Les principaux éléments constituant ce procédé sont un générateur de gouttelettes, un four de pyrolyse (la zone réactionnelle) et un collecteur de particules (figure 1.7) (Gadalla et Yu, 1990, Cabañas et al., 1993, Gurmen et Ebin, 2010, Kırıcı et al., 2013, Ozcelik et Ergun, 2015). Par ailleurs, dans certains travaux la génération des gouttelettes est assurée par un

dispositif de pulvérisation ultrasonore pour favoriser la formation de fines particules (Cabañas et al., 1993, Gurmen et Ebin, 2010, Kırıcı et al., 2013).

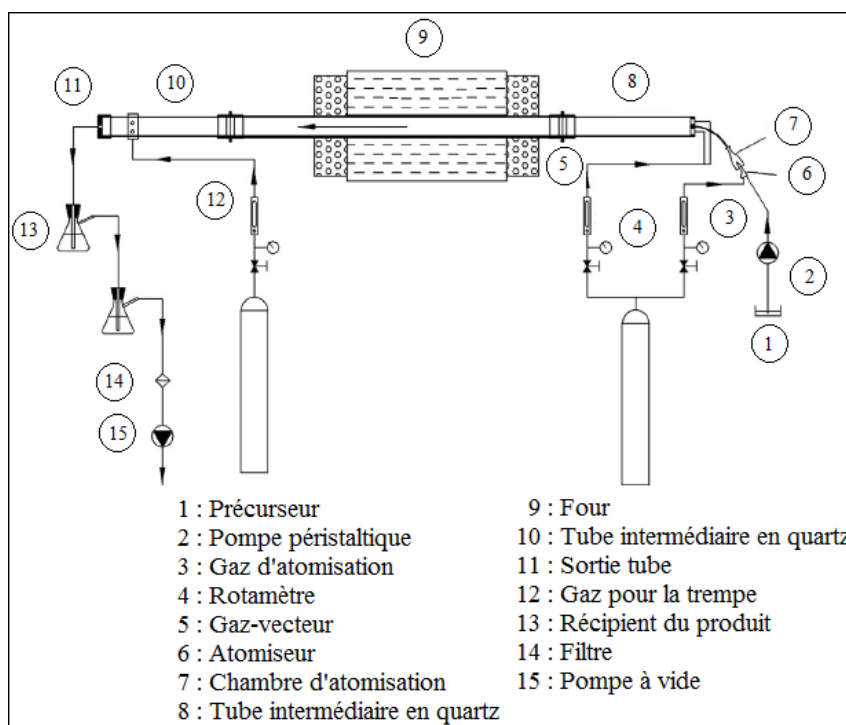


Figure 1.7 : Schéma de l'installation de spray pyrolyse (Ozcelik et Ergun, 2015)

Les différentes études consacrées à la mise au point du procédé de spray pyrolyse pour la synthèse des nanoparticules d'hématite portent sur l'influence de la température du four, de la concentration et de la nature du précurseur, du débit d'air et de la présence de tensioactif sur les propriétés des nanoparticules formées (taille, cristallinité).

Ozcelik et Ergun (2015) ont étudié l'influence de la température sur la taille et la cristallinité des nanoparticules d'hématite. Ils ont utilisé comme précurseur le nitrate de fer nonahydraté dissous dans du méthanol. La solution a été pulvérisée dans un four de 7,5 cm de diamètre et de 130 cm de longueur. Les conditions opératoires de cette étude ont été les suivantes : concentration de la solution $1,28 \text{ mol.L}^{-1}$, débit de la solution $2,4 \text{ mL.min}^{-1}$, débit de pulvérisation $0,5 \text{ L.min}^{-1}$ à une pression de 2,5 bar, débit d'air 5 L.min^{-1} et température du four égale à 500, 700, 900 et $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Ces auteurs ont remarqué une augmentation de la cristallinité du produit avec la température de calcination. Les particules formées sont des agglomérats de fines particules sphériques. La taille moyenne de ces agglomérats augmente avec la température de 350 nm à $1,6 \text{ }\mu\text{m}$. Quant à la taille des particules élémentaires constituant les agglomérats, elle a également augmenté de 70 à 320 nm. Ces constatations corroborent celles présentées par Gurmen et Ebin (2010) qui ont étudié l'influence de la

température entre 200 et 600 °C et ont utilisé le chlorure de fer hexahydraté et l'eau respectivement comme précurseur et solvant. Cependant, ces auteurs ont obtenu des particules creuses et il ne leur a été possible d'obtenir des particules compactes qu'en utilisant un tensioactif (le polyéthylène glycol-PEG). En revanche, Cabañas et al. (1993) ont montré que l'augmentation de la température n'a pas le même effet que celui observé précédemment, en utilisant le nitrate de fer nonahydraté et l'eau respectivement comme précurseur et solvant. Ils ont remarqué que l'augmentation de la température, entre 450 et 900 °C, n'a aucune influence sur la taille des particules. En effet, lorsque la température de four est supérieure à la température de décomposition du nitrate de fer nonahydraté (400 °C) les phénomènes d'évaporation et de décomposition sont couplés. En conséquence, la taille des particules reste constante même avec l'élévation de la température. Par ailleurs, les auteurs ont expliqué que des particules creuses peuvent être obtenues si le soluté précipite à la surface de la goutte avant que tout le solvant s'évapore. Ce dernier sera piégé, ce qui générera des particules creuses. De plus, ils ont noté que le choix du solvant joue un rôle important sur la morphologie des particules. L'eau et l'alcool conduisent respectivement à des particules creuses et compactes, car l'eau s'évapore moins rapidement que l'alcool.

Par ailleurs, Cabañas et al. (1993) ont également étudié l'influence de la concentration de la solution et du débit d'air sur la taille des particules d'hématite. L'augmentation de la concentration de 0,003 à 0,3 mol.L⁻¹ a conduit à une augmentation de la taille des particules. Ainsi, avec une concentration de la solution de 0,003 mol.L⁻¹, de fines particules ont été obtenues mais avec une distribution de taille très large, variant de 0,06 µm à 1 µm. Avec l'augmentation de la concentration jusqu'à 0,03 mol.L⁻¹, la distribution de taille est comprise entre 0,1 et 1,5 µm. Des particules de taille encore plus élevée ont été obtenues avec une concentration de 0,3 mol.L⁻¹, la distribution de taille étant dans la gamme 0,4-1,6 µm. De plus, la taille des particules a augmenté avec le débit d'air (entre 0,06 et 1 µm pour un débit de 3,3 L.min⁻¹, entre 0,06 et 1,2 µm à 6,5 L.min⁻¹, entre 0,06 et 1,7 µm à 13 L.min⁻¹). En effet, l'augmentation de ce débit d'air conduit à la diminution du temps de séjour ce qui diminue l'efficacité de la pyrolyse.

L'influence du type de précurseur sur la taille des particules d'hématite a été étudiée par Kırıcı et al. (2013). Les précurseurs étudiés sont le chlorure de fer II et le chlorure de fer III. Les essais ont été réalisés à une température de 800 °C, avec un débit d'air de 0,7 L.min⁻¹. Ces conditions opératoires ont permis d'obtenir des particules d'hématite sphériques de taille

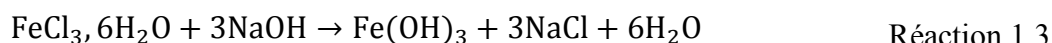
micronique uniforme. Ces particules sont des agglomérats constitués de particules élémentaires de taille nanométrique. La taille moyenne des agglomérats formés avec les solutions de FeCl_2 et FeCl_3 est respectivement de 900 et 850 nm, alors que celle des particules élémentaires est respectivement de 59 et 33 nm.

L'avantage de ce procédé est la production de particules d'hématite en une seule étape rapide (évaporation, précipitation et décomposition). De plus, des particules de taille micrométrique et de haute pureté peuvent être obtenues. En revanche, ce procédé présente certains inconvénients, tel que la maîtrise de la taille des particules finales qui est prédéterminée par la taille des gouttelettes initiales et une capacité de production relativement faible.

1.3.1.3. Synthèse par précipitation ou par co-précipitation

Le principe de cette méthode repose sur la formation d'une phase solide au sein d'une solution liquide. Différents protocoles ont été proposés dans la littérature pour former des nanoparticules d'hématite, dans lesquels un agent du type solution de soude, de potasse, de carbonate d'ammonium, etc. est additionné à une solution aqueuse d'un précurseur du type de sel de fer (nitrate de fer nonahydraté, chlorure de fer hexahydraté ou sulfate de fer monohydraté). Lors de l'ajout de cet agent, le changement de pH induit un état de sursaturation dans lequel la concentration en soluté (sel de fer) est supérieure à la limite de la solubilité. Cet état de sursaturation est la force motrice de la précipitation. Des nucléi précipitent alors par condensation des précurseurs. Ces nucléi subissent ensuite une étape de croissance, tant que l'état de sursaturation persiste. Dans cette étape, le cristal tend vers un état de plus grande stabilité en augmentant sa taille. La croissance s'arrête lorsque l'équilibre est atteint. L'opération est menée pendant quelques minutes à une température variant de l'ambiante à 80 °C. Le précipité formé par cette méthode est ensuite filtré par centrifugation pour être récupéré. Puis, il est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée ou de l'éthanol. Finalement, il est séché à basse température (inférieure à 90 °C) pendant une longue durée qui peut atteindre 12 h. Cette méthode de synthèse permet de former un produit intermédiaire qui est ensuite calciné pour obtenir de l'hématite. Cette étape de calcination est effectuée sous air à une température supérieure à 300 °C pendant une durée de deux à cinq heures (Jacob et Abdul Khadar, 2010, Cuong et al., 2012, Abdulkadir et Aliyu, 2013, Cardillo et al., 2014, Sabari Arul et al., 2015, Naghdi Shayan et Mirzayi, 2015). A titre d'exemple, Abdulkadir et

Aliyu (2013) ont proposé les réactions suivantes à partir du chlorure de fer hexahydraté et de la soude :



Le contrôle efficace des propriétés des nanoparticules formées par cette méthode, nécessite l'ajustement de certains paramètres opératoires tels que la température de calcination. Jacob et Abdul Khadar (2010) ont étudié l'influence de ce paramètre sur la taille et les propriétés magnétiques des nanoparticules d'hématite, tout en ajoutant un tensioactif (Ethylène Diamine Tétra-Acétique) qui agit comme agent de contrôle de la taille des particules. Ils ont obtenu des agglomérats de nanoparticules de taille non homogène. Une augmentation de la température de 300 à 800 °C a conduit à une augmentation de la taille des particules élémentaires de 12 à 53 nm qui a été accompagnée par une modification des propriétés magnétiques des particules. Par exemple, la température de transition de Morin est absente pour des particules de taille inférieure à 20 nm. Cardillo et al. (2014) ont également observé une augmentation de la taille des particules élémentaires de 21 à 38 nm lorsque la température de calcination varie de 300 à 500 °C. De plus, ils ont remarqué que les propriétés électriques et la surface spécifique des nanoparticules d'hématite sont affectées. En effet, une augmentation de la température de calcination conduit à une augmentation de l'énergie de la bande interdite de 2,73 à 3,41 eV et à une diminution de la surface spécifique de 54,91 à 18,09 m².g⁻¹.

En conclusion, la synthèse par précipitation ou par co-précipitation est une méthode peu coûteuse permettant une grande production de nanoparticules d'hématite (Teja et Koh, 2009, Mohapatra et Anand, 2010, Abdulkadir et Aliyu, 2013). Cependant, cette méthode a plusieurs inconvénients. D'une part, elle nécessite l'ajustement de plusieurs paramètres et se fait en plusieurs étapes, ce qui peut engendrer une mauvaise reproductibilité des propriétés physico-chimiques et d'usage de l'hématite. D'autre part, les nanoparticules obtenues sont souvent de formes non homogènes et ayant une large distribution de taille. De plus, dans une

solution liquide les nanoparticules tendent à s'agglomérer afin de minimiser leur énergie de surface (Teja et Koh, 2009).

1.3.1.4. Synthèse par voie hydrothermale

La méthode hydrothermale met en jeu des réactions chimiques entre un précurseur pouvant être du chlorure de fer hexahydraté ou du nitrate de fer nonahydraté dissous dans de l'eau distillée d'une part et une solution aqueuse de soude, d'ammoniaque ou d'acide acétique d'autre part. Après agitation, l'ensemble est placé dans un réacteur ou un autoclave (de volume variant entre 30 mL et 1 L), entre 110 et 220 °C et pendant une durée allant de 1 à 24 h. De l'hématite est alors formée, puis filtrée, lavée plusieurs fois par de l'eau distillée ou de l'éthanol et séchée sous air à des températures inférieures à 100 °C pendant une durée qui peut atteindre 12 heures (Wang et al., 2007, Li et al., 2009, Dong et al., 2010, Srivastava et al., 2010, Sun et al., 2010b, Huang et al., 2011, Tadić et al., 2011, Fei et al., 2013, Sinha et al., 2015). Par contre, lorsque les conditions opératoires citées ci-dessus ne sont pas respectées (valeurs inférieures), la voie hydrothermale ne permet pas d'obtenir directement de l'hématite. Le produit intermédiaire formé est alors calciné à une température supérieure à 300 °C (Gou et al., 2008, Guo et al., 2011, Cui et al., 2014).

La température et le temps de réaction, la nature et la concentration du précurseur, la présence de tensioactif et la température de calcination peuvent être ajustés pour le contrôle de la morphologie (telles que nanotige, nanoplaquette, nanosphère, nanoellipsoïde, nanocube), la taille, la cristallinité et les propriétés magnétiques des produits formés (Li et al., 2009, Dong et al., 2010, Srivastava et al., 2010, Guo et al., 2011, Huang et al., 2011, Tadić et al., 2011, Xu et al., 2011, Fei et al., 2013, Sinha et al., 2015, Yang et al., 2015). Par exemple, Srivastava et al. (2010) ont étudié la synthèse des nanoparticules d'hématite à partir de différents types de précurseurs (le chlorure de fer hexahydraté $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le nitrate de fer nonahydraté $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Ils ont remarqué que le choix du précurseur influence la taille des nanoparticules. La taille moyenne des particules élémentaires formées en utilisant $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ est respectivement de 60 et 87 nm. Le choix du précurseur a également affecté les propriétés magnétiques des nanoparticules. L'aimantation à saturation des nanoparticules d'hématite obtenues en utilisant le $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comme précurseur est plus faible que celle obtenue en partant de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

La synthèse hydrothermale permet d'obtenir des nanoparticules présentant différentes morphologies et une distribution de taille resserrée, en ajustant les conditions expérimentales. Cependant, cette technique n'est pas simple à mettre en œuvre car elle implique plusieurs opérations discontinues ou semi-continues nécessitant des durées assez longues. De plus, pour obtenir de l'hématite pure, le produit solide formé doit être soumis à un traitement thermique supplémentaire dans certains cas.

1.3.1.5. Synthèse par hydrolyse forcée

La synthèse de nanoparticules d'hématite par hydrolyse forcée consiste à dissoudre des sels ferriques (FeCl_3) dans de l'acide chlorhydrique. Le mélange est chauffé sous air à une température de l'ordre de 100 °C pendant plusieurs semaines (Kandori et al, 1998b, Kandori et al., 2002, Wang et al., 2008, Kandori et Watanabe, 2011, Abdulkadir et Aliyu., 2013). L'hématite ainsi formée est ensuite filtrée, lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée et séchée sous vide à température ambiante.

Certains auteurs (Kandori et al., 2002, Kandori et Watanabe, 2011) ont étudié l'effet de l'ajout de tensioactifs (tel que le polyéthylène glycol) sur la taille et la morphologie de particules d'hématite obtenues par hydrolyse forcée. En variant la quantité du tensioactif, ils ont obtenu des particules de formes cubiques ou sphériques. De plus, la taille des particules a augmenté avec la fraction massique de tensioactif dans la solution.

Par ailleurs, Kandori et al. (1998a) se sont intéressés au contrôle de la morphologie et de la taille des nanoparticules d'hématite en ajoutant des additifs d'ions métalliques (tels que Cu^{II} , Ni^{II} , Co^{II} et Cr^{III}). L'augmentation de la quantité d'additif a permis de diminuer la taille des particules et de changer leur morphologie (de particules sphériques à particules sous forme de diamant). Par contre, Wang et al. (2008) ont réussi à contrôler la taille et la forme des nanoparticules d'hématite sans ajout de tensioactif ou d'additif, mais en ajustant la vitesse de la réaction, la concentration des ions de fer et le temps de la réaction. Ils ont obtenu des nanoparticules sphériques et cubiques. La taille des particules élémentaires a varié entre 5 et 90 nm selon les conditions opératoires.

La méthode d'hydrolyse forcée est simple à mettre en œuvre. En ajustant soigneusement les paramètres de la réaction, des particules de taille très faible peuvent être obtenues. Par contre, son inconvénient majeur est qu'elle impose des temps de synthèse très longs.

1.3.1.6. Synthèse par méthode sol-gel

L'appellation « sol-gel » est une contraction des termes « solution – gélification ». La méthode « sol-gel » implique la transition d'un système de l'état liquide « sol » à l'état solide « gel ». Le mot « sol » est défini comme une suspension de particules colloïdales dans un liquide et le mot « gel » signifie un solide semi rigide de viscosité infinie où le solvant est emprisonné dans le réseau du solide. La transition entre l'état liquide et l'état solide met en jeu une succession de réactions chimiques d'hydrolyse et de condensation.

Dans le cas de la synthèse de nanoparticules d'hématite, le sol est constitué d'un ensemble d'ions de fer (issus du nitrate de fer nonahydraté ou du chlorure de fer II tétrahydraté comme précurseur) dispersés dans un solvant (tel que l'eau ou l'éthanol) dans lequel on ajoute une molécule organique (par exemple l'acide citrique). Le sol subit une évaporation. Le gel obtenu par cette méthode est généralement traité thermiquement à des températures supérieures à 150 °C pour former de l'hématite (Zhang et al., 2003, Teja et Koh, 2009, Hasany et al., 2012, Pawar et Khajone, 2012, Abdulkadir et Aliyu, 2013, Bagheri et al., 2013, Cui et al., 2013).

Pour cette méthode de synthèse, la température de calcination du gel est l'un des paramètres importants pour le contrôle de la taille et de la cristallinité des nanoparticules. Pawar et Khajone (2012) ont montré qu'une augmentation de cette température permet d'accroître le taux de cristallinité des nanoparticules d'hématite. En revanche, elle conduit à une augmentation de la taille des nanoparticules formées de 19,9 nm à 25 nm. De plus, ces auteurs ont observé une diminution de la surface spécifique des particules de 177,4 à 98,9 m².g⁻¹ entre 550 et 650 °C.

Cette méthode peut être utilisée pour fabriquer des nanoparticules avec un bon contrôle de la taille et de la morphologie. En revanche, l'obtention d'hématite par cette méthode nécessite généralement un post-traitement thermique.

1.3.1.7. Synthèse par microémulsion

Une microémulsion est une dispersion de deux phases liquides non-miscibles (eau/huile), stabilisée par un film interfacial de tensioactifs. Dans les microémulsions d'eau dans l'huile, la phase aqueuse est dispersée en microgouttes entourées par les tensioactifs. L'ensemble gouttelettes et tensioactifs est appelé micelle dont la taille est déterminée par

différents paramètres tels que le choix du tensioactif et le rapport molaire de l'eau à l'agent tensioactif.

La synthèse de nanoparticules par microémulsion est effectuée généralement selon l'un des deux protocoles schématisés sur la figure 1.8. Le premier protocole consiste à mélanger deux microémulsions, chacune d'elle est formée d'une phase aqueuse contenant les réactifs désirés (sel de fer et agent de précipitation) et d'une phase huileuse. Les microgouttes fusionnent alors pour donner naissance à un précipité dans les micelles. Le deuxième protocole consiste à ajouter un agent de réduction (agent de précipitation) à la microémulsion contenant le réactif. Enfin, l'extraction du précipité des micelles est effectuée par addition d'un solvant tel que l'éthanol ou l'acétone.

Plusieurs études ont rapporté la synthèse de nanoparticules d'hématite par microémulsion (Han et al., 2011, Wongwailikhit et Horwongsakul, 2011, Fouda et al., 2012). Au cours de cette synthèse différents types de phase huile (n-heptane, n-octane), de tensioactifs (bromure de cétrimonium, dioctyl sulfosuccinate de sodium) et de réactifs (chlorure de fer II ou III) ont été utilisés. Par ailleurs, la synthèse par microémulsion de ce type d'oxyde de fer nécessite généralement une étape supplémentaire qui consiste à calciner le précipité pour obtenir le produit final (hématite) (Wongwailikhit et Horwongsakul, 2011, Fouda et al., 2012, Abdulkadir et Aliyu., 2013).

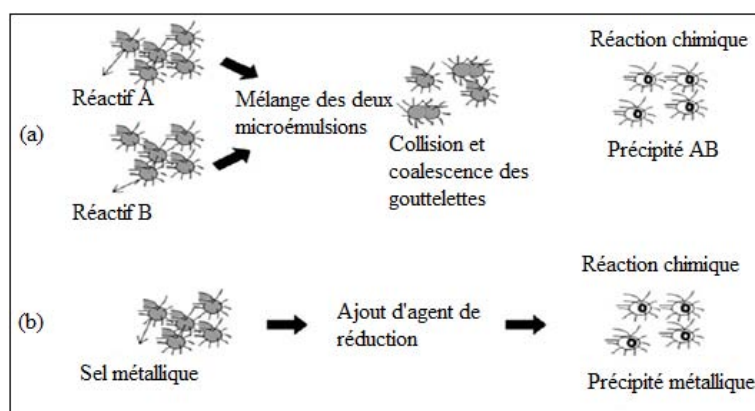


Figure 1.8 : Synthèse de nanoparticules en microémulsion (a) en mélangeant deux microémulsions, (b) en ajoutant un agent de réduction (Teja et Koh, 2009).

Le choix judicieux des conditions opératoires (concentration du précurseur, fraction massique de l'eau ou de tensioactif, température de calcination) permet de contrôler les propriétés de nanoparticules d'hématite (taille, cristallinité, couleur) (Wongwailikhit et

Horwongsakul, 2011, Fouda et al., 2012). Par exemple, Wongwailikhit et Horwongsakul (2011) ont remarqué une augmentation de la taille des nanoparticules avec la fraction molaire d'eau. La taille moyenne des nanoparticules obtenues est inférieure à 100 nm.

La synthèse par microémulsion est l'une des voies les plus prometteuses pour la synthèse de nanoparticules, permettant le contrôle de la taille des nanoparticules en faisant varier les conditions de réaction ou la quantité de tensioactif. L'inconvénient majeur de cette méthode est l'effet néfaste des agents tensioactifs résiduels sur les propriétés de surface des nanoparticules d'hématite (Teja et Koh., 2009).

1.4. Synthèse de nanoparticules en réacteur à lit fluidisé

Depuis plusieurs années, le Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse a mis au point un procédé compact de génération de particules microniques, voire nanométriques. En particulier, ce procédé a déjà été utilisé pour la fabrication de nanoparticules d'oxyde de manganèse (Pik et al., 2009). Il repose sur la production de telles particules par pulvérisation d'une solution aqueuse de nitrate de manganèse sur un lit de grosses billes de verre, fluidisées par un courant d'air chaud. S'en suivent alors des étapes d'évaporation et de solidification conduisant à la production de nanoparticules de nitrate de manganèse. Celles-ci se détachent des billes de verre sous l'effet du mouvement du lit fluidisé, puis sont acheminées par le gaz de fluidisation vers un four où une étape de calcination conduit à l'élaboration de particules d'oxyde de manganèse qui sont ensuite filtrées afin d'être récupérées.

1.4.1. Origine du procédé

L'origine de ce procédé découle des travaux de l'équipe de «traitement et mis en forme de solides divisés en voie sèche» du laboratoire portant sur l'enrobage et la granulation de particules solides en lit fluidisé (Chérif, 1994, Saleh, 1998, Pont, 2000, Pont et al., 2001, Hemati et al., 2003, Benali, 2006). Ces travaux ont montré que l'adhésion entre les particules lors de la granulation d'une part, ou la formation d'un film de solide à la surface des particules lors de l'enrobage d'autre part, est fortement liée aux paramètres suivants :

- le mouillage de la surface du solide par la solution : il dépend de l'angle de contact et de la tension superficielle. Une augmentation de l'angle de contact et une diminution de la tension superficielle conduisent à la formation d'un film moins adhésif à la surface du solide,

- le diamètre des particules : une augmentation de la taille des particules défavorise le mécanisme d'agglomération. Pour des tailles supérieures à 350 μm , le mécanisme dominant est le recouvrement en surface,
- la vitesse du gaz de fluidisation : une augmentation de ce facteur favorise la croissance par recouvrement en surface.

De plus, ces travaux ont montré que la pulvérisation de solutions aqueuses contenant des sels organiques ou inorganiques sur des grosses particules préalablement hydrophobisées, telles que des billes de verre, conduit à la formation de fines particules de soluté. Dans ce cas, l'opération peut être considérée comme une opération de séchage de la solution pulvérisée. Dans ce procédé, une vitesse importante des gouttes à la sortie du système de pulvérisation et un mouvement intensif des particules de solide sont à l'origine de la formation de films minces de solution à la surface des particules hydrophobes. Un couplage de séchages convectif et conductif de la solution conduit à la formation à la surface des particules support :

- soit d'un film continu de solide, lors de l'utilisation d'une solution aqueuse contenant un polymère (figure 1.9 (a)),
- soit de cristaux, lors de l'utilisation d'une solution aqueuse de produits cristallins (figure 1.10 (a)).

Grâce à la faible adhésion du solide ainsi formé à la surface des particules et au brassage intensif du milieu fluidisé, la phase solide est détachée de la surface puis broyée et éluée dans le courant gazeux. La récupération des fines peut être effectuée par un système de filtration adapté (cyclone). Ceci a été vérifié lors de la pulvérisation de solutions aqueuses contenant de la carboxyméthylcellulose de sodium (NaCMC) (figure 1.9 (b)) ou du chlorure de sodium (NaCl) (figures 1.10 (b) et 1.11) sur des billes de verre hydrophobes de 500 μm de diamètre.

L'ensemble de ces observations expérimentales a permis aux auteurs de conclure que la combinaison de la pulvérisation d'une solution ou d'une suspension avec l'utilisation d'un lit fluidisé de particules hydrophobes chaudes peut être considérée comme un procédé de génération de particules microniques.

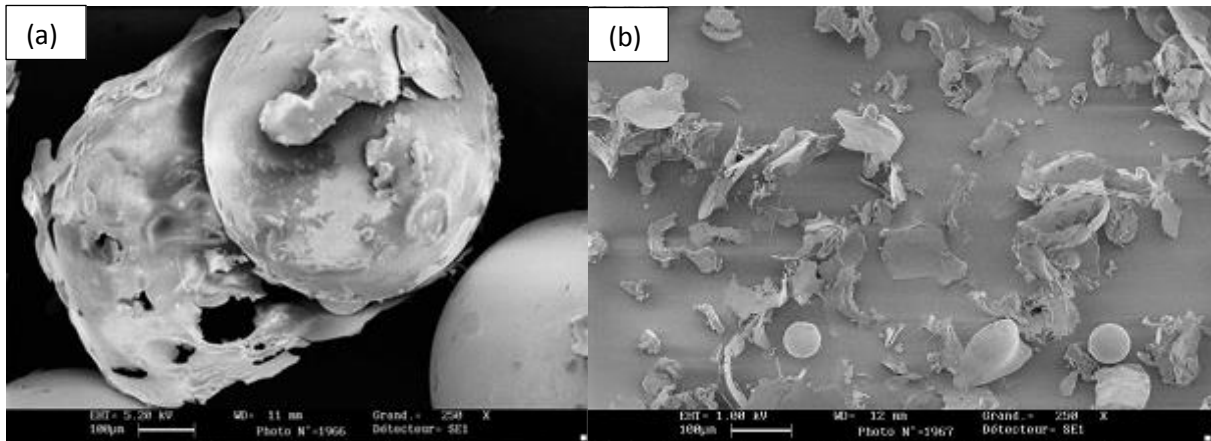


Figure 1.9 : Visualisation au MEB de la surface de billes de verre hydrophobes (a) et des particules récoltées dans le cyclone (NaCMC) (b) (Pont, 2000).

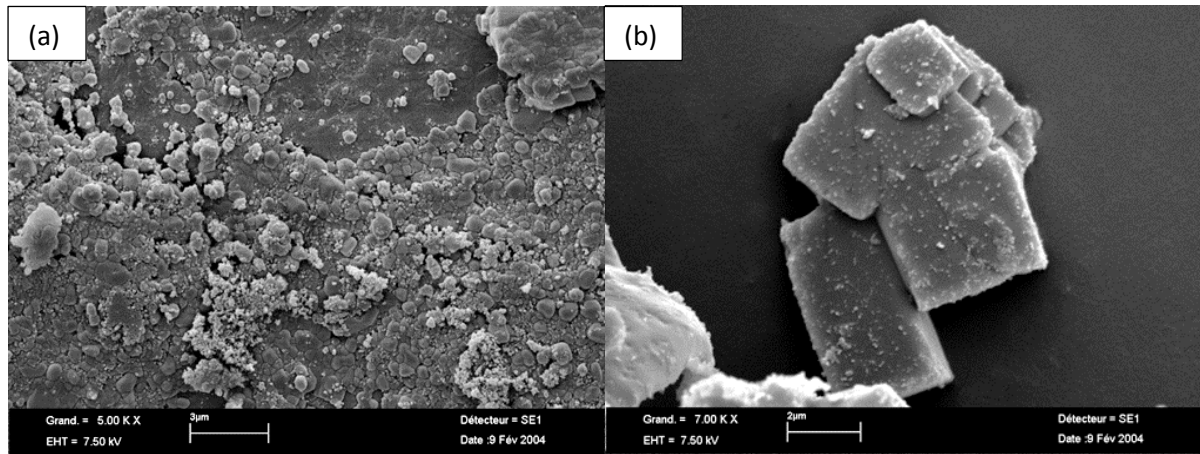


Figure 1.10 : Visualisation au MEB de la surface de billes de verre hydrophobes (a) et des particules récoltées dans le cyclone (NaCl) (b).

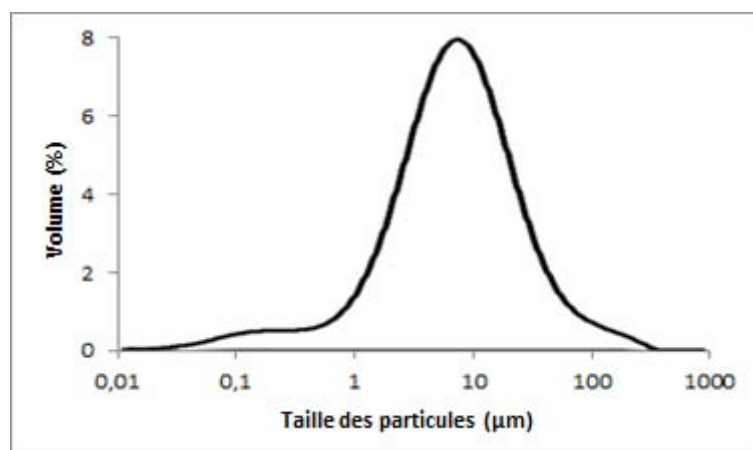


Figure 1.11 : Analyse granulométrique de particules de NaCl récoltées dans le cyclone.

1.4.2. Séchage de suspensions

Le procédé a également été utilisé au laboratoire pour effectuer le séchage de suspensions d'hydroxyapatite (HAP) dans les conditions opératoires suivantes :

- température du séchoir à lit fluidisé : 100 à 200 °C,
- débit de la suspension : 2 à 3,26 kg.h⁻¹,
- concentration de la suspension : 3 à 10 % massique,
- masse de la suspension introduite : 10 kg.

A partir de l'ensemble des résultats obtenus, on peut retenir les constatations suivantes (tableau 1.2) :

- l'efficacité de récupération est de 95 %,
- la distribution de taille des particules reste indépendante du temps de l'opération,
- les diamètres caractéristiques des poudres obtenues augmentent avec la teneur initiale en hydroxyapatite,
- dans la plage de température étudiée, ce facteur n'a aucune influence sur les propriétés granulométrie de la poudre,
- le procédé de séchage utilisé permet d'élaborer des particules ayant une distribution granulométrique homogène et quasi identique à celle d'une poudre commerciale.

La comparaison entre la distribution de taille des particules d'hydroxyapatite en suspension et celle obtenue sur la poudre récoltée par le cyclone présentées sur la figure 1.12 permet de conclure que la taille moyenne des particules obtenues en lit fluidisé est plus faible que celle en suspension.

1.4.3. Génération de particules microniques et nanométriques d'oxyde de manganèse

Dans les travaux présentés ci-dessus, les particules formées étaient de la même nature que les produits utilisés pour réaliser les solutions ou les suspensions. Par contre, comme indiqué en introduction, Pik et al. (2009) sont partis d'une solution de nitrate de manganèse pour former des particules d'oxyde. Le procédé que ces auteurs ont utilisé est celui dont nous nous sommes servis pour notre étude, que nous avons légèrement modifié. Les grandes étapes de ce procédé ont été succinctement décrites en introduction de cette partie du chapitre et nous les détaillerons dans le chapitre 2 de ce mémoire. Le procédé présente l'intérêt de s'appuyer sur un nombre réduit d'étapes de production, contrairement aux procédés conventionnels.

Echantillon		D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	D[4,3] (μm)	masse volumique (kg.m^{-3})
HAP _{3.33%}		1,073	4,292	11,264	5,583	3154
HAP _{4.26%}		1,304	5,931	20,773	9,852	-
HAP _{7.71%}		1,617	8,407	37,357	14,751	-
HAP _{8.92%}	100 °C	1,793	9,884	44,830	19,925	-
	200 °C	1,787	9,642	42,010	18,756	-
HAP _{commerciale}		2,000	11,015	40,147	-	3160

Tableau 1.2 : Diamètres caractéristiques des poudres de HAP
obtenues à l'aide du procédé à lit fluidisé.

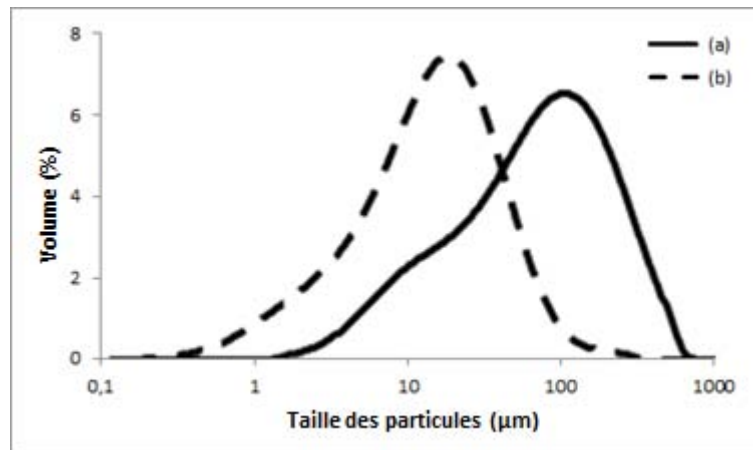


Figure 1.12 : Particules d'HAP en suspension (a) vs. poudre d'HAP après séchage (b).

L'analyse granulométrique des particules obtenues par Pik et al. (2009) (figure 1.13) a permis aux auteurs de relever une taille moyenne inférieure au micromètre et une distribution de taille resserrée, ce que le broyage en voie sèche, dernière étape des procédés conventionnels, ne permet pas. L'observation de ces particules au microscope électronique à balayage a montré qu'elles sont constituées d'agglomérats de nanograins élémentaires (figure 1.14).

De plus, Pik et al. (2009) ont caractérisé diverses propriétés de la poudre formée. Ainsi, la masse volumique réelle de la poudre, déterminée par pycnométrie, a été évaluée à 4535 kg.m^{-3} et est voisine de celle mesurée sur un échantillon commercial fourni par la société Merck (4437 kg.m^{-3}). De plus, la surface spécifique des particules a été déterminée à

$47 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. A partir de ces données, en considérant les grains élémentaires comme sphériques et non poreux, les auteurs ont calculé un diamètre équivalent de ceux-ci égal à 28 nm.

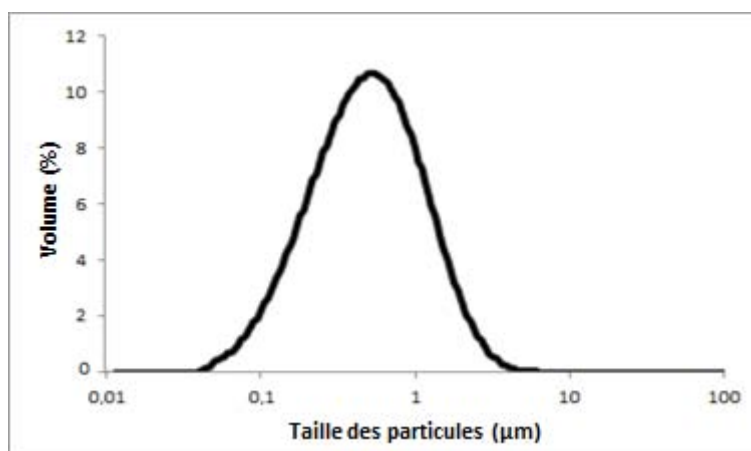


Figure 1.13 : Distribution de taille des particules d'oxyde de manganèse (Pik et al., 2009).

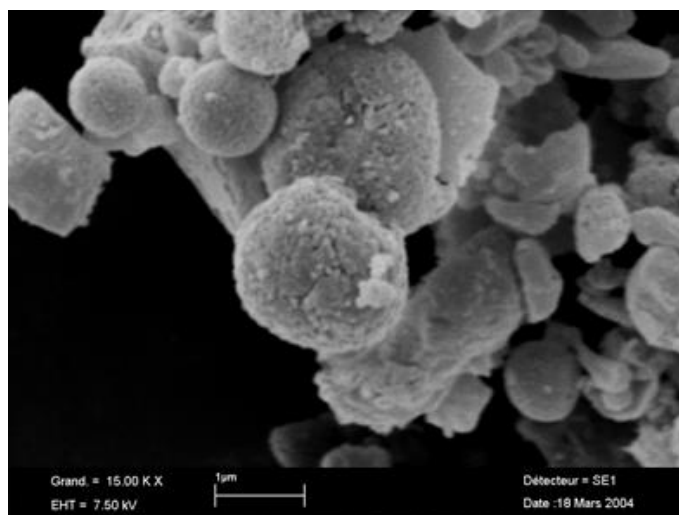


Figure 1.14 : Photo MEB des particules d'oxyde de manganèse (x 15 000) (Pik et al., 2009).

Ce procédé en lit fluidisé est simple et il permet de réaliser différentes étapes de la génération de fines particules dans le même appareil. Il associe le mouillage des particules solides de support en lit fluidisé par la pulvérisation d'une solution contenant le précurseur métallique, le séchage de ces particules en lit fluidisé et la calcination. Ceci constitue un avantage considérable par rapport aux autres méthodes car il permet d'éliminer plusieurs étapes. De plus, il permet de produire en grande quantité des particules d'oxyde métallique dont la taille moyenne est inférieure au μm et dont la distribution de taille est resserrée, ce qui est difficile à atteindre avec les autres procédés.

1.5. Conclusions

Les oxydes de fer possèdent différentes propriétés magnétiques, électriques et optiques très intéressantes. A une taille nanométrique, ces propriétés spécifiques sont améliorées, ce qui leur confère un intérêt grandissant dans des domaines d'applications très diversifiés.

Les méthodes permettant la synthèse de nanoparticules d'hématite sont nombreuses et peuvent être regroupées en deux grandes catégories : la voie sèche et la voie liquide. Les méthodes de synthèse en voie sèche (décomposition thermique, spray pyrolyse) permettent d'obtenir des particules d'hématite en une seule étape. Par contre, elles ne permettent pas le contrôle de la taille des particules qui est généralement micrométrique. Les méthodes de synthèse en voie liquide (précipitation, voie hydrothermale, hydrolyse forcée, sol-gel, microémulsion) sont simples à mettre en œuvre. Elles consistent généralement en des réactions de précipitations couplées à des traitements thermiques. Elles mettent en jeu plusieurs étapes conduisant à une longue durée de synthèse. De plus, les conditions opératoires mises en œuvre influencent fortement la taille, la forme et les propriétés des particules d'hématite formées.

Le Laboratoire de Génie Chimique a mis au point un nouveau procédé en réacteur à lit fluidisé. Les premières études ont montré que cette voie est très prometteuse pour la synthèse de nanoparticules. Ce procédé est simple et offre la possibilité d'obtenir en une seule étape des particules d'oxyde métallique de taille inférieure au micromètre et de distribution de taille resserrée.

Chapitre 2

Appareillages, modes opératoires et techniques de caractérisation

Sommaire

2.1.	Présentation du procédé d'élaboration des particules nanométriques en voie sèche.	55
2.1.1.	Le réacteur à lit fluidisé dense	56
2.1.2.	Le circuit de gaz	59
2.1.3.	Le système de pulvérisation du liquide.	59
2.1.4.	Le four de calcination	61
2.1.5.	Le filtre à manche	61
2.1.6.	Les systèmes d'acquisitions de données et de régulation	64
2.1.7.	Protocole opératoire	65
2.2.	Description de la veine de séchage	67
2.2.1.	Le système d'alimentation et de préchauffage de l'air	68
2.2.2.	La cellule de mesure	68
2.2.3.	Les systèmes d'acquisitions de données et de régulation	69
2.2.4.	Protocole opératoire	69
2.3.	Analyses thermiques.....	70
2.3.1.	Principe	70
2.3.2.	Appareillage	71
2.3.3.	Protocole opératoire	72
2.4.	Techniques de caractérisation des propriétés des produits	72
2.4.1.	Caractérisation de la taille et de la morphologie	73
2.4.1.1.	Granulométrie laser.....	73
2.4.1.2.	Microscopie électronique à balayage	73
2.4.2.	Caractérisations de la surface	74
2.4.2.1.	Mesure de la masse volumique réelle.....	74
2.4.2.2.	Mesure de la surface spécifique et de la distribution de taille des pores	74
2.4.3.	Caractérisation de la composition chimique	74
2.4.3.1.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	74
2.4.3.2.	Spectroscopie Raman	75
2.4.3.3.	Diffraction de rayons X	76
2.4.3.4.	Analyse dispersive en énergie	77
2.5.	Conclusions	78

Dans ce chapitre, nous décrirons les deux dispositifs expérimentaux utilisés, au cours de l'étude :

- le procédé d'élaboration des particules nanométriques d'oxyde de fer en voie sèche et en lit fluidisé,
- une veine de séchage destinée à analyser les phénomènes se déroulant aux températures inférieures à 80 °C.

Puis nous détaillerons les analyses thermiques utilisées pour étudier le comportement des poudres et solutions soumises à un traitement thermique et définir les différents phénomènes mis en œuvre au cours de la transformation.

Dans chacune de ces trois parties, nous développerons le protocole opératoire suivi.

Nous présenterons enfin les différentes techniques de caractérisation des propriétés des produits.

2.1. Présentation du procédé d'élaboration des particules nanométriques en voie sèche

Le procédé est divisé en deux sections : une section de génération de particules solides en réacteur à lit fluidisé dense et une section de calcination de ces particules en lit entraîné.

Le pilote conçu et réalisé au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse est présenté sur les figures 2.1 et 2.2. Les principaux éléments de cette installation, qui sont décrits ci-après, sont :

- le réacteur à lit fluidisé dense,
- le circuit de gaz,
- le système de pulvérisation du liquide,
- le four de calcination,
- le filtre à manche métallique,
- les systèmes d'acquisitions de données et de régulation.

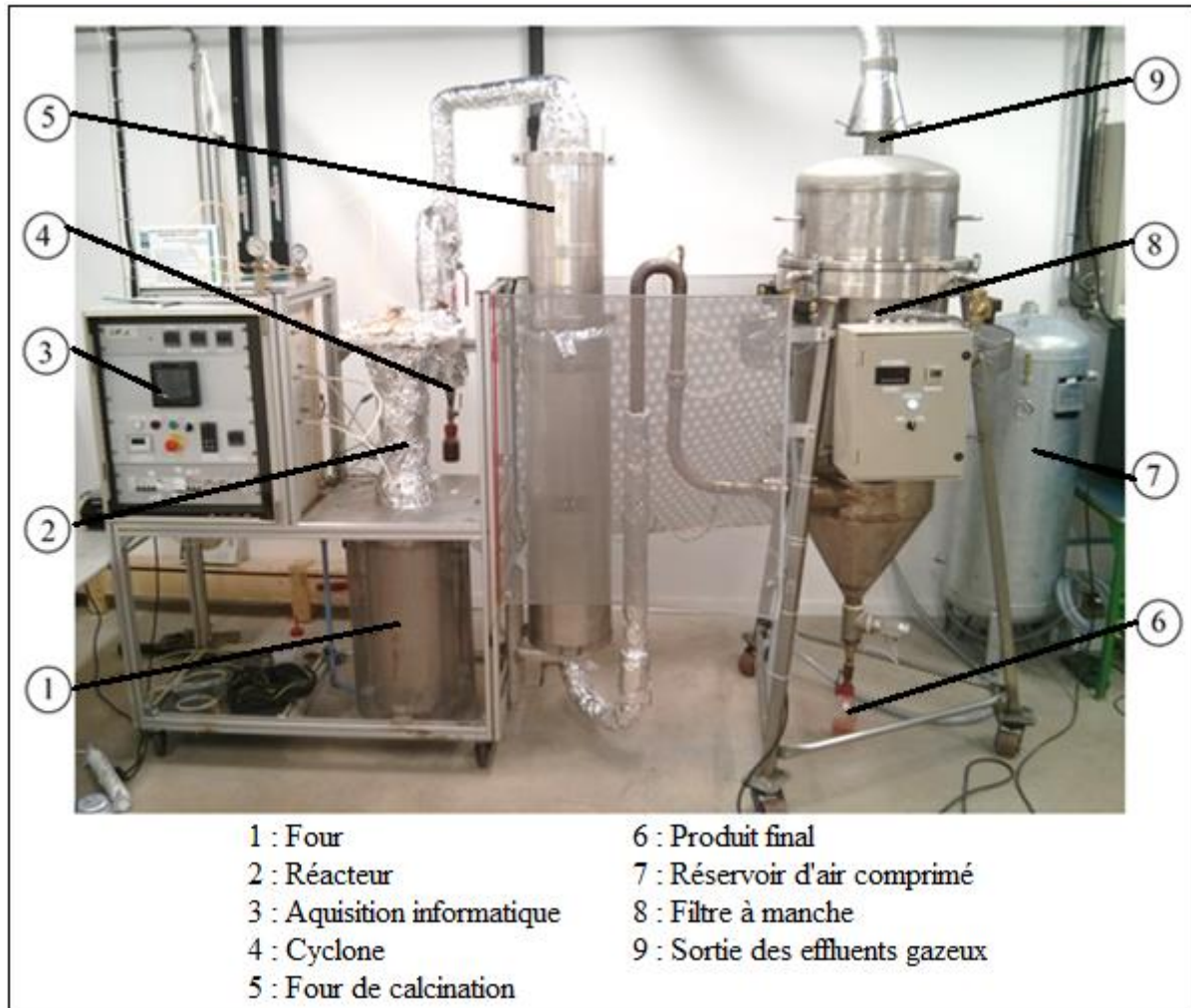


Figure 2.1 : Photo du procédé d'élaboration de nanoparticules d'oxyde métallique.

2.1.1. Le réacteur à lit fluidisé dense

Le réacteur à lit fluidisé est représenté sur la figure 2.3. Il est constitué d'une colonne cylindrique en acier inoxydable de 100 mm de diamètre interne et de 500 mm de hauteur contenant le lit fluidisé. Cette colonne est surmontée d'une section tronconique de 145 mm de hauteur, formant un angle de 45° avec l'horizontale. Cette zone est munie d'une sortie du courant gazeux et est fermée par un couvercle. Ce dernier possède un tube de guidage pour la mise en place du système de pulvérisation.

Le gaz de fluidisation, avant son admission dans la colonne, traverse une section cylindrique en acier inoxydable de 100 mm de diamètre et de 300 mm de hauteur, appelée « boîte à vent », dont le rôle est d'homogénéiser le courant gazeux. La distribution du gaz à la base du lit est assurée par un distributeur, de type distributeur à sabot, situé entre la boîte à

vent et la colonne. La perforation est constituée de 48 trous de 1 mm de diamètre (figure 2.4). Ce type de distributeur permet d'assurer la fluidisation de grosses particules avec un faible débit d'air et de se rapprocher des conditions de fluidisation homogène (Haewsungcharern, 1978, Maillard, 1986, Ould-Chikh, 2008). Une toile métallique de faible ouverture est placée sous la face inférieure du distributeur et permet d'éviter le pleurage des particules fines à travers celui-ci.

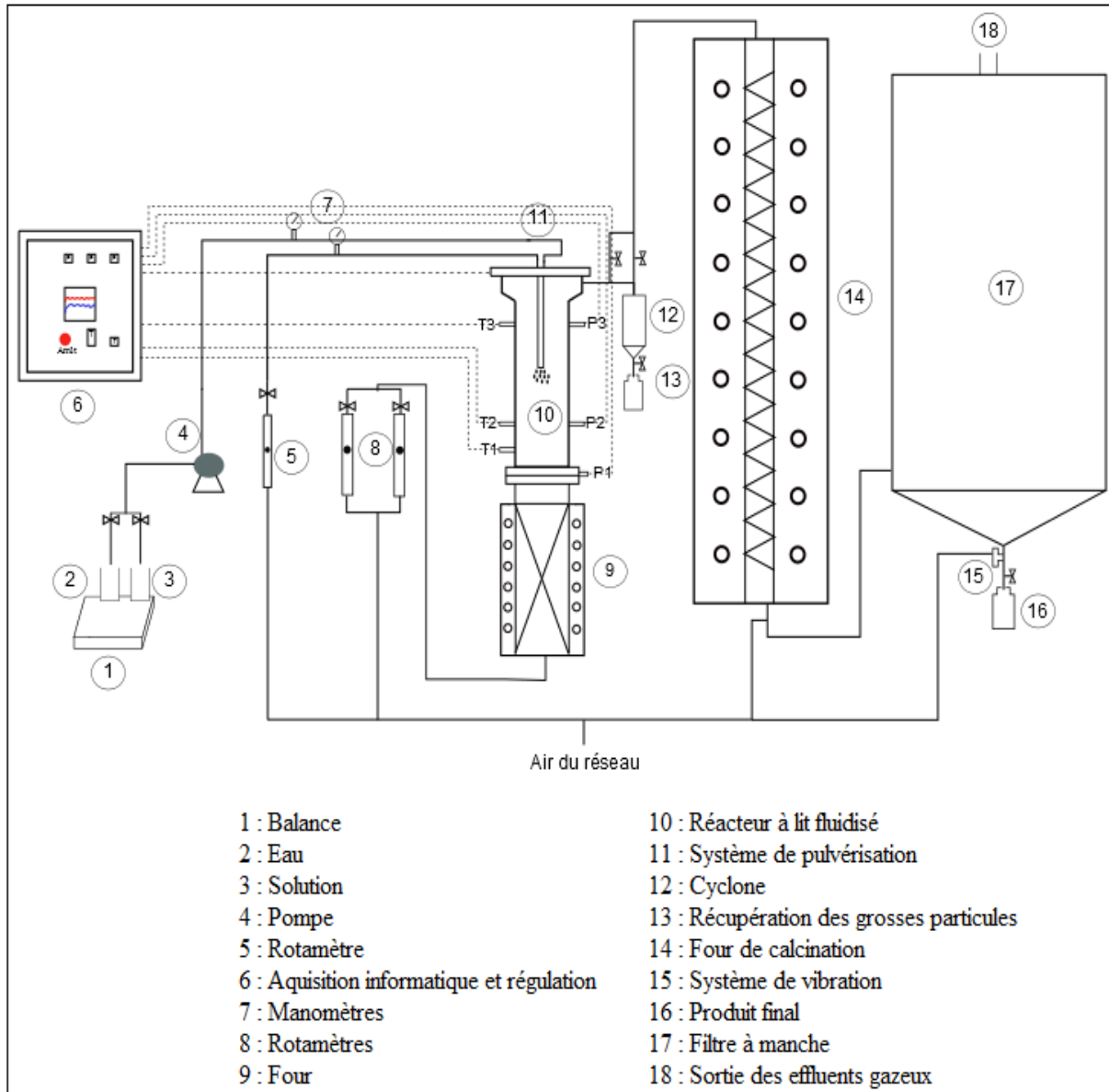


Figure 2.2 : Schéma de l'installation.

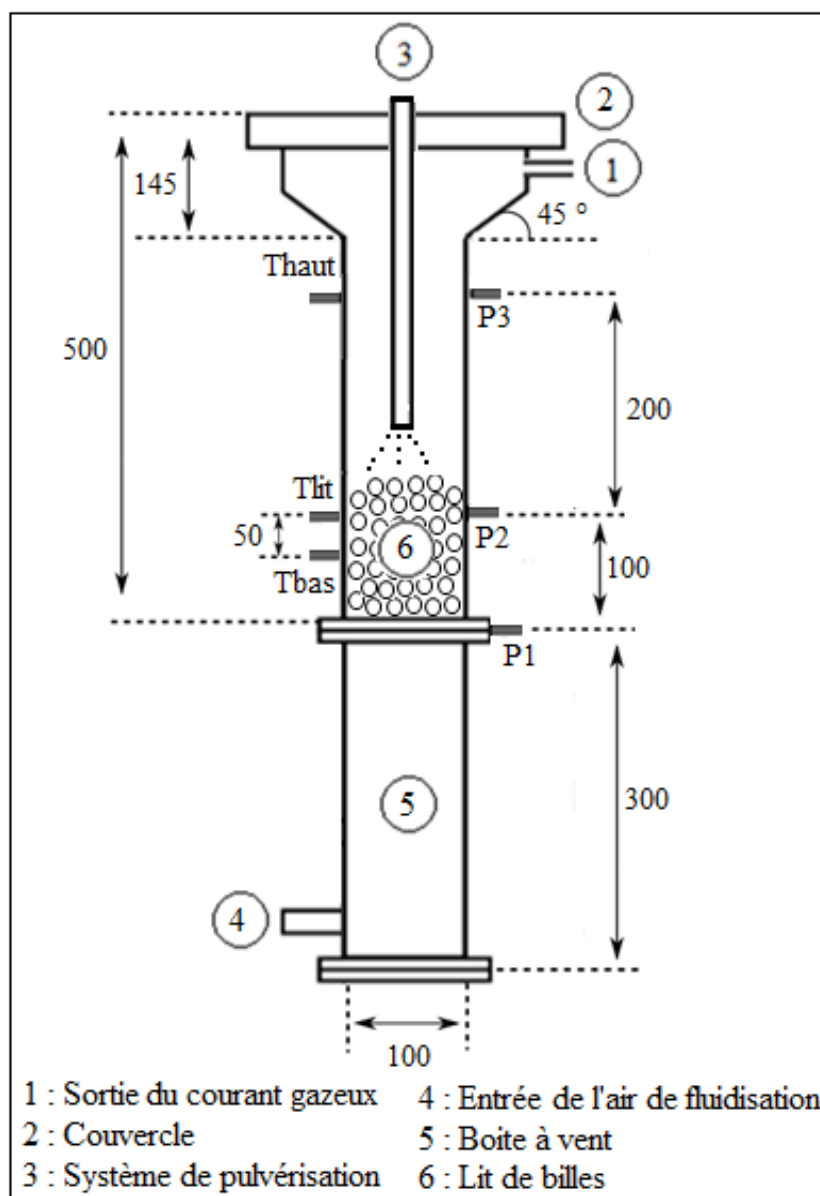


Figure 2.3 : Schéma du réacteur à lit fluidisé.



Figure 2.4 : Distributeur « à sabot ».

Le réacteur est rempli de 1,5 kg de billes de verre servant de média fluidisé. Cette masse a été choisie afin de remplir la moitié de la colonne. Pour travailler avec une population homogène de billes, le lot initial, présentant une large distribution de diamètres (entre 800 et 2000 μm), a été tamisé et seules les billes de diamètre compris entre 1400 et 1600 μm ont été conservées. Les propriétés de ces billes sont les suivantes : taille moyenne de 1500 μm , masse volumique de 2530 kg.m^{-3} , vitesse minimale de fluidisation de 0,84 m.s^{-1} , degré de vide au minimum de fluidisation de 51 %. Ces propriétés ont été mesurées expérimentalement à la température ambiante (20 °C) et leurs caractérisations sont détaillées en Annexe 2.A.

Le gaz sortant du réacteur traverse un cyclone de 90 mm de diamètre et 150 mm de hauteur. Ce dispositif permet de retenir les particules de taille supérieure à 10 μm . En sortie du cyclone, les fines particules sont acheminées par le gaz vers la suite du procédé.

Le lit fluidisé et le cyclone sont calorifugés par de la laine de verre.

2.1.2. Le circuit de gaz

L'installation est alimentée par de l'air sec comprimé du réseau disponible à une pression relative de 8 bars et détendu à une pression relative de 4 bars en amont de l'installation. Le débit d'air de fluidisation est régulé par des vannes et mesuré à l'aide de deux débitmètres à flotteurs dont les gammes de débits sont 0-10 $\text{Nm}^3.\text{h}^{-1}$ et 0-20 $\text{Nm}^3.\text{h}^{-1}$.

L'air de fluidisation est préchauffé dans un échangeur de chaleur, constitué d'un tube en acier inoxydable de 30 mm de diamètre et de 1,5 m de hauteur, rempli de copeaux métalliques du même matériau. Il est chauffé extérieurement à l'aide de quatre fours électriques délivrant une puissance totale de 3,8 kW. Ces fours sont constitués de résistances électriques encastrées dans une coquille en céramique (figure 2.5).

2.1.3. Le système de pulvérisation du liquide.

Les liquides à pulvériser sont placés dans deux récipients. L'un contient de l'eau distillée pour le démarrage de l'installation et l'autre la solution d'imprégnation (dans notre cas, une solution de nitrate de fer nonahydraté). L'eau distillée permet de réduire le temps de mise en régime thermique observé au cours de la pulvérisation de la solution.



Figure 2.5 : Photo d'une coquille de chauffe.

Ces deux récipients sont placés sur une balance, afin de mesurer les débits en suivant l'évolution dans le temps de la masse de liquide présent dans chacun d'eux. La circulation des liquides est assurée au moyen d'une pompe à piston.

La pulvérisation du liquide au sein du lit fluidisé est assurée grâce à un atomiseur pneumatique bi-fluide, à mélange interne, fourni par la société Spraying Systems Co. Le système de pulvérisation est schématisé sur la figure 2.6. Il est constitué de quatre parties :

- Un corps de pulvérisation où se font séparément les alimentations d'air et de liquide.
- Une rallonge de 480 mm constituée de deux tubes coaxiaux, le liquide circulant dans le tube central alors que l'air d'atomisation passe dans l'espace annulaire.
- Un système de pulvérisation constitué d'une buse d'air (J671475 - SS) et d'une buse de liquide (J2050 - SS).
- Une bague de retenue, constituée d'un écrou destiné à fixer l'ensemble de pulvérisation à la rallonge.

Le système de pulvérisation est fixé, par rapport au lit de billes de verre, à une hauteur telle que l'extrémité de la buse affleure la surface du lit au repos. Cette position optimale du système de pulvérisation a été préconisée par Chérif (1994).

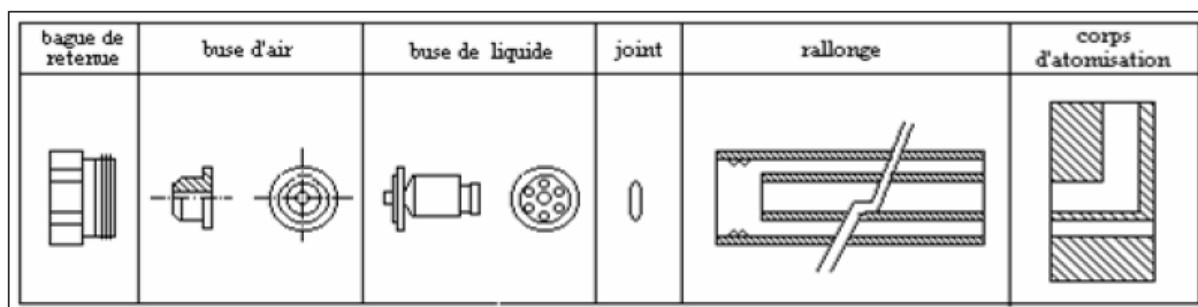


Figure 2.6 : Système de pulvérisation.

L'air de pulvérisation, tout comme l'air de fluidisation, est alimenté à une pression relative de 4 bars, et son circuit est muni d'un manomètre (gamme 0 – 10 bars) afin de contrôler les risques de bouchage de la buse. Son débit est mesuré à l'aide d'un rotamètre muni de deux flotteurs à billes, l'un en saphir et l'autre en tantale. Les débits maximums sont respectivement de 2 et 4 Nm³.h⁻¹.

2.1.4. Le four de calcination

Le four de calcination (figure 2.7) est directement alimenté par la suspension gaz-solide sortant du cyclone, sans autre traitement. Ce réacteur est constitué d'un tube en acier réfractaire de 100 mm de diamètre et de 1,7 m de longueur. Il est chauffé à l'aide de fours électriques placés autour du tube et délivrant une puissance totale de 7,8 kW. Par ailleurs, des chicanes transversales (espacement entre les chicanes de 10 cm et largeur de chaque chicane de 1,5 cm) sont placées à l'intérieur du tube afin d'augmenter le temps de séjour de la suspension gaz-particules dans le calcinateur (figure 2.8).

2.1.5. Le filtre à manche

En sortie du calcinateur la suspension gaz-particules doit être refroidie à des températures inférieures à 300 °C avant d'être filtrée. Cette valeur est préconisée par le constructeur du filtre comme la température maximale d'utilisation. Le refroidissement est assuré par injection d'air à température ambiante dans la suspension sortant du calcinateur. Cet ajout d'air est équivalent à une trempe. Notons qu'une réduction de la température de la suspension peut défavoriser certaines réactions effectuées lors des étapes précédentes, comme la réaction de dénitrification, ou entraîner une adsorption de NO_x à la surface des particules.

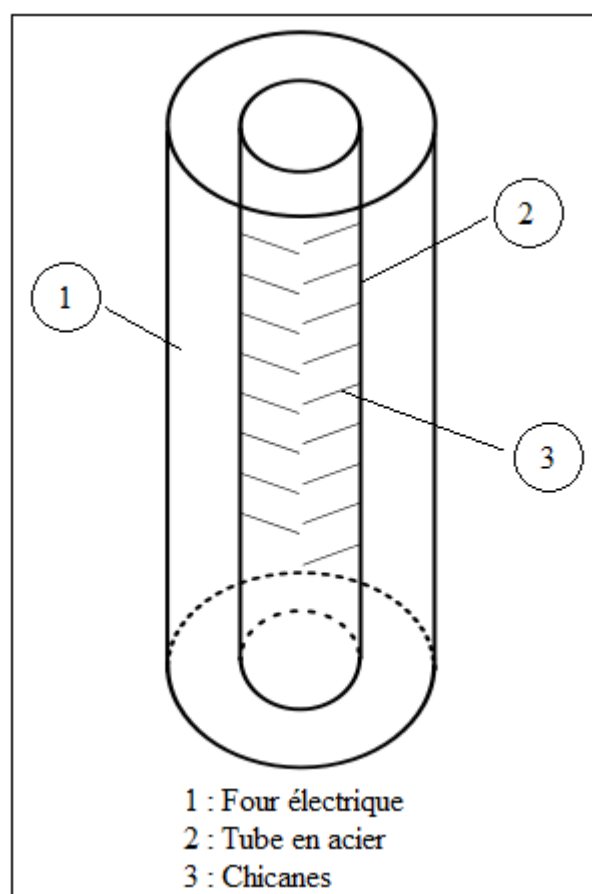


Figure 2.7: Schéma du four de calcination.



Figure 2.8 : Photo des chicanes.

La récupération des particules est effectuée à l'aide d'un filtre à manche en acier inoxydable (Pall Corporation) (figure 2.9). Il est constitué de quatre compartiments pouvant contenir chacun au maximum quatre manches ou cartouches en acier inoxydable (figure 2.10). Le média filtrant, obtenu par le frittage thermique de microbilles d'acier inoxydable, est caractérisé par un diamètre moyen des pores de 0,1 μm .

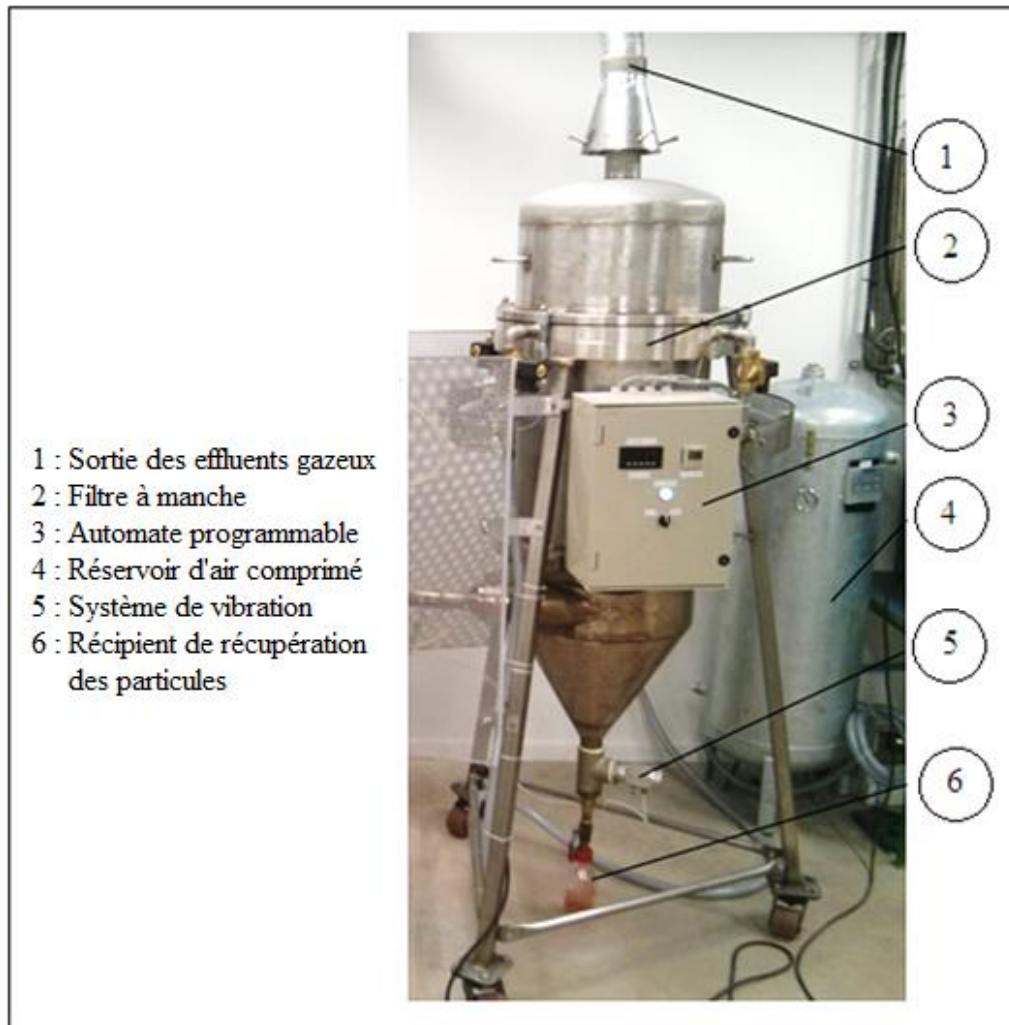


Figure 2.9 : Photo du filtre à manche.

Le décolmatage des cartouches est assurée grâce à l'injection intermittente d'air comprimé à une pression relative de 8 bars à l'intérieur d'un diffuseur placé au sein de chaque cartouche.

Le système est équipé d'un automate programmable qui assure le décolmatage périodique du filtre. Au cours de la manipulation, nous remarquons une augmentation régulière de la pression du filtre. Le décolmatage s'effectue lorsque cette pression dépasse une

valeur de consigne. Dans notre cas, lorsque la pression relative est voisine de 80 mbars, le décolmatage séquentiel des compartiments du filtre est effectué jusqu'au moment où la pression du système atteint 40 mbars.



Figure 2.10 : Cartouche non installée.

De plus, le filtre est équipé à sa base d'un système de vibration qui, d'une part, favorise le décollement des fines particules disposées sur les parois et, d'autre part, facilite l'écoulement de ces particules vers le bac de réception en verre placé à la base du filtre.

2.1.6. Les systèmes d'acquisitions de données et de régulation

Le réacteur à lit fluidisé est muni de sondes de température de type K, placées à différents niveaux de la colonne (50 mm, 100 mm et 300 mm au-dessus du distributeur). La sonde de régulation de la température du lit fluidisé est positionnée 100 mm au-dessus du distributeur et reliée à un régulateur de type PID qui commande la puissance de chauffe du four électrique de préchauffage de l'air de fluidisation.

Le four de calcination est équipé d'un système de régulation constitué d'une sonde de température de type K placée à la sortie du calcinateur et reliée à un régulateur PID qui commande la puissance électrique du four entourant le réacteur.

Trois prises de pression sont placées à différents niveaux sur la paroi du réacteur (0, 100 et 300 mm au-dessus du distributeur) et sont reliées par l'intermédiaire de tubes souples à des capteurs de pression différentielle dont la gamme de mesure est comprise entre 0 et 50 mbars. Ainsi, à l'aide de ces capteurs, nous pouvons suivre l'évolution des pertes de charge sur deux tranches du lit (ΔP_{1-2} entre 0 et 100 mm et ΔP_{1-3} entre 0 et 300 mm). Ces renseignements nous permettent de suivre l'évolution du comportement hydrodynamique du lit fluidisé au cours des essais et de constater une éventuelle défluidisation du lit.

L'acquisition des données est réalisée grâce à un enregistreur numérique à entrées universelles. Les données sont exploitées à l'aide du logiciel TrendServer (Honeywell).

2.1.7. Protocole opératoire

Initialement une masse bien définie de billes de verre préalablement tamisées est introduite dans le réacteur. Puis, celui-ci est fermé et le gaz de fluidisation, à débit fixé, est introduit à la base du lit fluidisé. À l'aide du système de chauffe et du régulateur PID, le lit est porté jusqu'à la température de consigne fixée par les conditions opératoires (figure 2.11 - étape 1). Une fois cette valeur de consigne atteinte, le système de pulvérisation est alimenté par de l'eau distillée, avec des débits d'eau et d'air fixés. En effet, lors de la pulvérisation au sein du lit, une période de mise en régime thermique est observée, pendant laquelle la température du lit devient inférieure à la valeur de consigne (figure 2.11 - étape 2). Afin de réduire la durée de cette période de mise en régime thermique ou de l'éviter lors de l'introduction de la solution contenant le précurseur, de l'eau distillée est préalablement pulvérisée dans le lit avec le même débit que celui de la solution. Une fois que la température de consigne est de nouveau atteinte, l'eau est remplacée par la solution (figure 2.11 - étape 3). La pulvérisation est poursuivie jusqu'à la consommation totale de la solution.

Parallèlement, la température à la sortie du calcinateur est fixée à sa valeur de consigne et est enregistrée pendant l'ensemble de l'expérience (figure 2.11). On vérifie ainsi que cette température est stable après la période de mise en régime.

Pendant toute la durée des manipulations, il faut régulièrement :

- contrôler, à l'aide des manomètres que le circuit de pulvérisation ne se bouche pas au niveau de la buse. Une augmentation de la pression du circuit d'air de pulvérisation indique un bouchage de celle-ci.
- vérifier, grâce à la balance, l'évolution temporelle de la masse de la solution, autrement dit le débit de pulvérisation.

A la fin de la manipulation, les produits au niveau du cyclone et du filtre sont récupérés pour être analysés. Puis, la chauffe du système est arrêtée, mais l'alimentation en air de fluidisation est poursuivie afin de refroidir l'installation. Enfin, l'ensemble de l'installation est nettoyé, en particulier le système de pulvérisation qui doit être purgé en utilisant un fort débit d'eau distillée pour éliminer toute trace de solution saline qui pourrait colmater la buse en séchant.

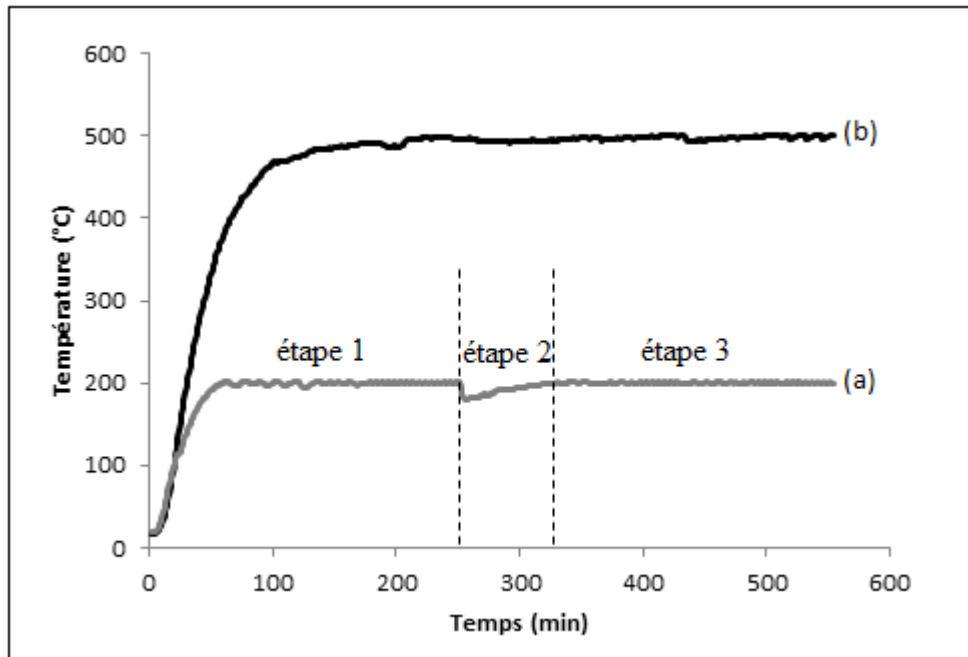


Figure 2.11 : Evolution des températures du lit fluidisé et du four de calcination durant le démarrage des expériences (exemple pour une température du lit fluidisé de 200 °C (a) et une température de calcination de 490 °C (b)). Etape 1 : chauffe du système ; étape 2 : pulvérisation de l'eau distillée ; étape 3 : pulvérisation de la solution de nitrate de fer nonahydraté.

2.2. Description de la veine de séchage

La veine de séchage a été utilisée afin d'étudier les phénomènes se déroulant aux températures inférieures à 80 °C au cours du séchage de la poudre et de la solution de nitrate de fer nonahydraté. Cette installation, présentée sur la figure 2.12, a été réalisée au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse au cours de la thèse de Labouffie (2013). Elle permet de mesurer l'évolution au cours du temps de la masse et de la température de surface d'un échantillon placé dans un flux d'air de vitesse et de température imposée.

Dans le séchoir, le gaz chaud circule à la surface du produit disposé en couche mince sur un porte-échantillon. La veine de séchage est constituée principalement :

- d'un système de préchauffage de l'air,
- d'une cellule de mesure,
- de systèmes d'acquisitions de données et de régulation.

L'ensemble de la veine de séchage est calorifugé avec une mousse élastomère à base de caoutchouc synthétique pour éviter les pertes thermiques.

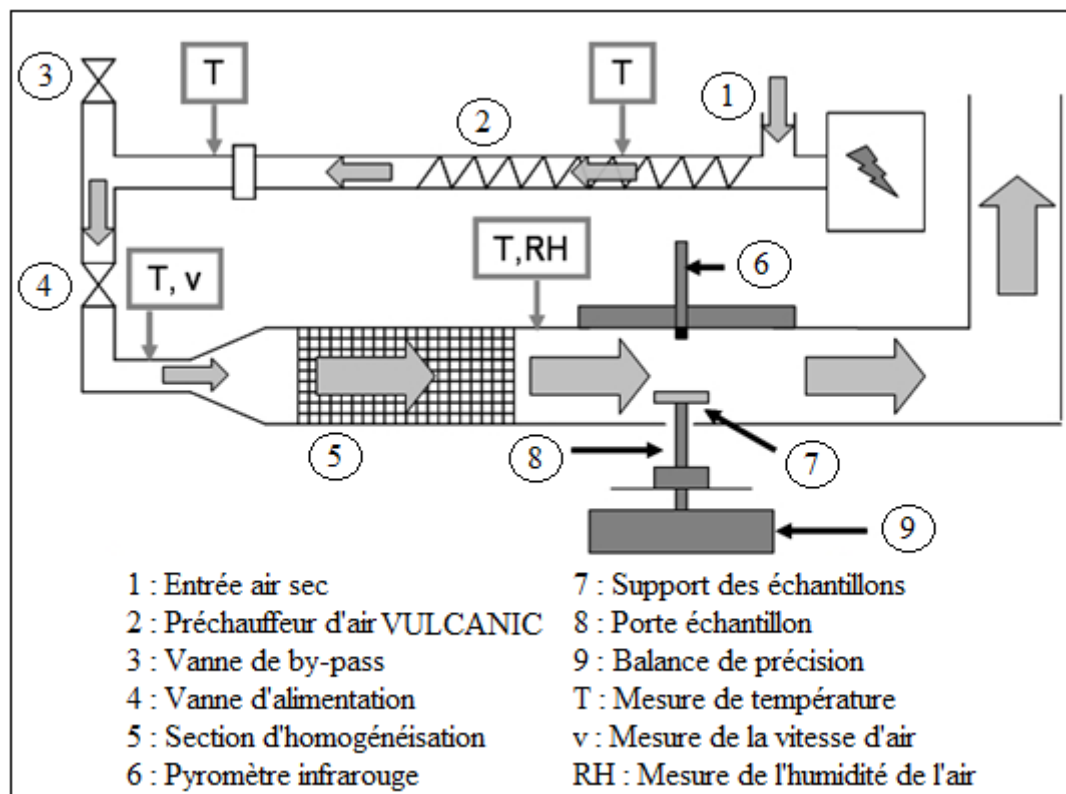


Figure 2.12 : La veine de séchage convectif.

2.2.1. Le système d'alimentation et de préchauffage de l'air

L'alimentation de l'installation par l'air chaud est réalisée par le biais d'un préchauffeur d'air VULCANIC à contact direct de 40,9 mm de diamètre interne, de 2 mètres de longueur et d'une puissance nominale de 2000 W (modèle 10706-76).

En sortie du préchauffeur, l'air traverse un circuit équipé de deux vannes (éléments 3 et 4 sur la figure 2.12) permettant de réguler le débit d'air d'une part et de court-circuiter le courant d'air vers l'atmosphère pour pouvoir disposer l'échantillon dans la cellule de mesure d'autre part.

Le courant d'air préchauffé est dirigé vers une section d'homogénéisation constituée d'une canalisation de section carrée (150x150 mm) d'un mètre de longueur, remplie d'anneaux de Raschig en verre. Cette section permet d'homogénéiser la vitesse et la température de l'air à l'entrée de la cellule de mesure.

2.2.2. La cellule de mesure

La cellule de mesure présente les mêmes dimensions que la section d'homogénéisation. Dans cette cellule l'échantillon à sécher est disposé en couche mince sur un support. Ce dernier est placé sur un porte échantillon en aluminium situé dans la zone centrale de la cellule. Deux types de support sous formes de disques ont été utilisés (figure 2.13) :

- Le premier support en polychlorure de vinyle (PVC) (diamètre de 75 mm et épaisseur de 2 mm) a été utilisé pour effectuer des essais avec des masses d'échantillon relativement élevées (de l'ordre de 7 g). Le support est tapissé par une mince épaisseur de coton permettant d'assurer une répartition quasi-uniforme de l'échantillon à sa surface au cours de l'opération de séchage.
- Le deuxième support en polyméthacrylate de méthyl (PMMA) (diamètre de 80 mm et épaisseur de 8 mm) a été utilisé avec des faibles masses d'échantillon (de l'ordre de 0,5 g). L'échantillon est placé au centre du support, dans une encoche cylindrique de 17 mm de diamètre et de 2 mm de profondeur. Ce type de support permet de réaliser des essais avec des échantillons de faible épaisseur, tout en évitant un phénomène de démouillage.

L'ensemble du système support et porte-échantillon est déposé sur une balance de précision (Metler Toledo, AT261 $\pm$ 0,1 mg, France).

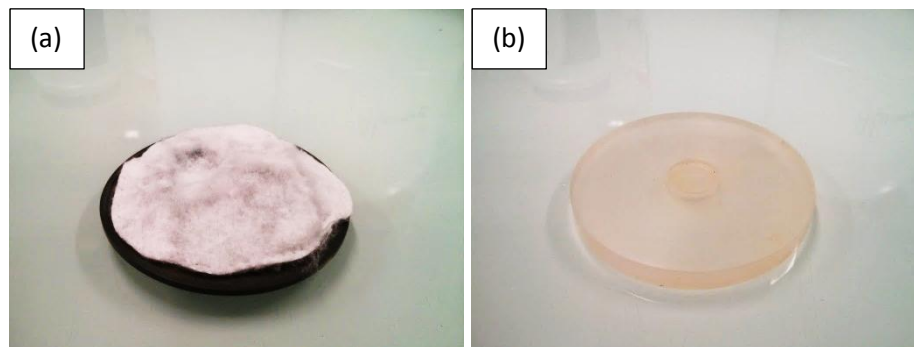


Figure 2.13 : Supports utilisés au cours de l'opération de séchage. (a) support en PVC, et (b) support en PMMA.

La face supérieure de la cellule de mesure est munie d'une fenêtre transparente en polyméthacrylate de méthyle permettant de visualiser l'échantillon pendant l'essai. Dans cette fenêtre est encastré un pyromètre laser (Keller, Cellatemp CA PQ-14) afin de mesurer la température de surface de l'échantillon pendant l'opération de séchage.

2.2.3. Les systèmes d'acquisitions de données et de régulation

La température du préchauffeur est régulée à l'aide d'un régulateur PID relié à une sonde Pt100. Le circuit d'alimentation en air est équipé d'un tube de Pitot (Kimo type L avec TCK) et d'un thermocouple permettant de mesurer respectivement la vitesse et la température de l'air. Le logiciel CellaMevis (Keller) permet d'enregistrer en temps réel la température de surface de l'échantillon.

La balance est reliée à un système d'acquisition WinWedge afin de suivre l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction du temps.

2.2.4. Protocole opératoire

La mise en fonctionnement de la veine de séchage se fait en respectant scrupuleusement les étapes suivantes :

- tare de la balance,
- démarrage du pycnomètre,
- ouverture de l'alimentation en air,

- mise en tension du préchauffeur d'air,
- établissement du régime permanent (cette étape peut durer plusieurs heures),
- préparation de l'échantillon sur le support,
- by-pass de l'air de séchage,
- installation de l'échantillon dans la cellule de mesure,
- démarrage des systèmes d'acquisitions de données,
- remise en circulation de l'air de séchage.

La mesure de température de surface de l'échantillon à l'aide du pyromètre infrarouge nécessite la connaissance de l'émissivité de sa surface. Elle varie de 0 pour une surface réfléchissante, jusqu'à 1 pour un corps noir. Elle est fixée en réglant l'émissivité du pyromètre pour faire correspondre la température indiquée par ce dernier et la température imposée dans la veine de séchage. L'émissivité retenue dépend de la nature du support et de l'échantillon utilisés. Sa valeur a été au préalable déterminée par des essais. Elle est comprise entre 0,65 et 0,78.

2.3. Analyses thermiques

Une part importante du travail présenté dans ce mémoire s'appuie sur des analyses thermiques (analyses thermogravimétriques). Elles ont permis d'une part de définir et d'analyser les phénomènes se déroulant aux différentes températures imposées dans le procédé afin de proposer un mécanisme réactionnel mis en jeu dans le lit fluidisé et dans le calcinateur, et d'autre part d'étudier la cinétique de la réaction se déroulant dans le calcinateur.

2.3.1. Principe

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de la masse d'un matériau en fonction de la température ou en fonction du temps, sous atmosphère contrôlée (air, N₂). Cette variation est une perte de masse dans le cas d'une décomposition ou une déshydratation, elle est un gain de masse dans le cas d'une oxydation ou une adsorption et elle est nulle dans le cas d'une fusion ou une cristallisation.

L'ATG est souvent couplée avec l'analyse thermique différentielle (ATD) qui consiste à suivre la différence de température existant entre l'échantillon et un échantillon de référence

(matériau inerte thermiquement). Toute transformation (telles que la fusion, la cristallisation, la décomposition ou la déshydratation) qui consomme ou libère de la chaleur au sein de l'échantillon fait apparaître une différence entre la température de celui-ci et celle de la référence. L'enregistrement de cette différence permet de caractériser les transformations endothermiques et exothermiques d'un matériau.

2.3.2. Appareillage

L'appareil utilisé est une thermobalance SDT Q600 (TA Instruments). Il est constitué principalement d'une balance, d'un four et de thermocouples. Les figures 2.14 et 2.15 présentent des coupes transversales de la thermobalance utilisée. Cet appareil mesure en continu la différence de température et de masse entre l'échantillon et la référence, tous deux placés dans le même four. La balance mesure la perte de masse couplée au flux de chaleur. La variation de masse et les événements thermiques ont une précision respective de 10^{-6} g et 10 %.

Les données expérimentales sont enregistrées grâce à un logiciel (TA Universal Analysis) fourni avec l'appareil.

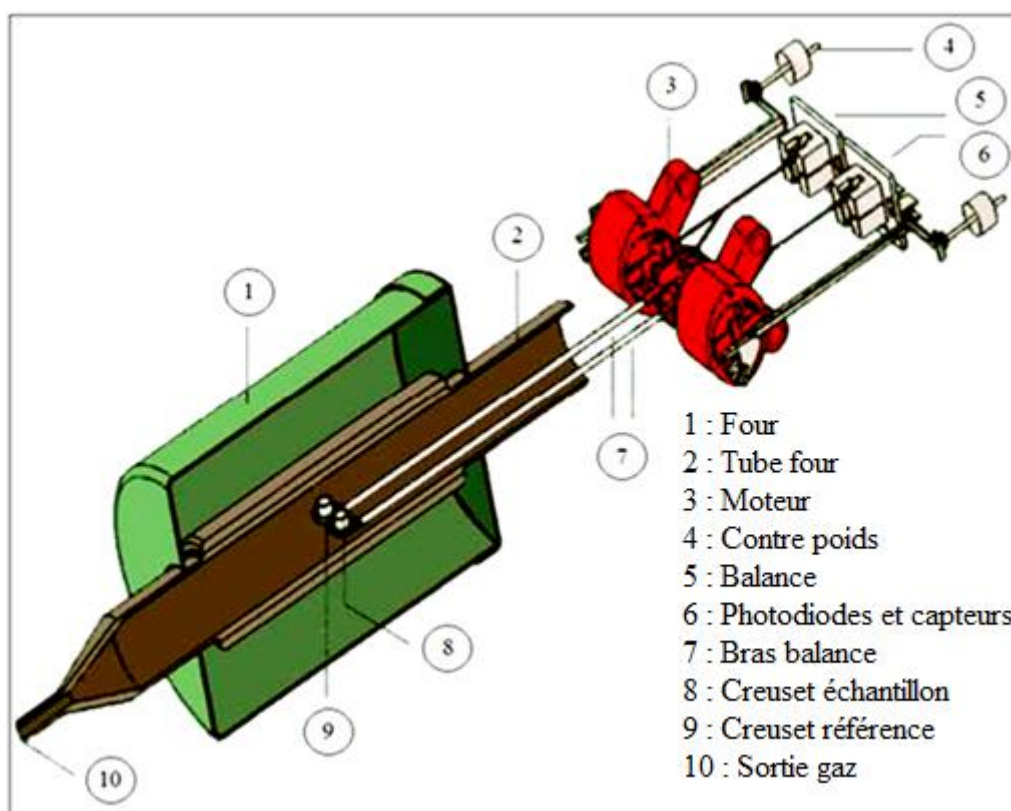


Figure 2.14 : Coupe schématique de la thermobalance.

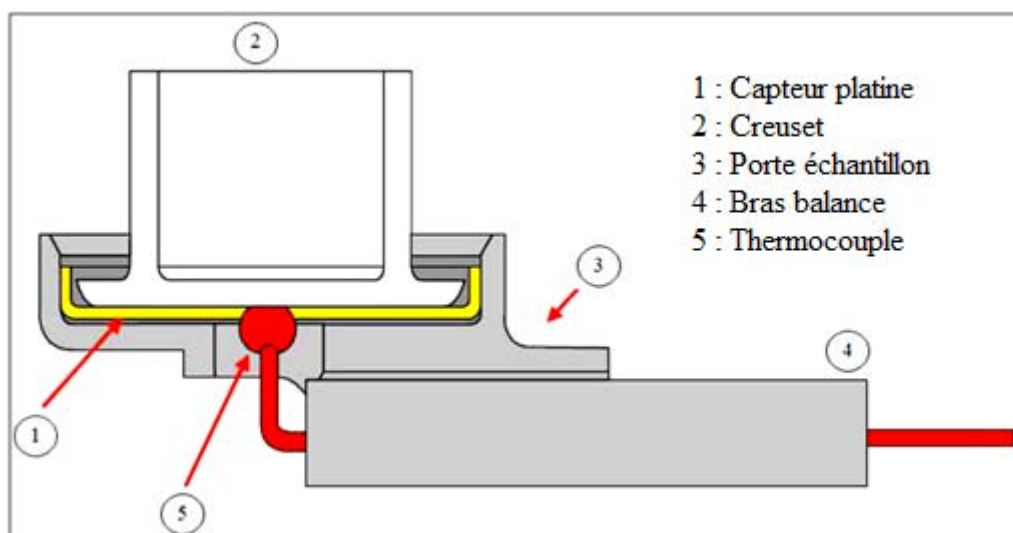


Figure 2.15 : Coupe schématique d'un bras de la balance.

2.3.3. Protocole opératoire

Le protocole opératoire retenu consiste à placer et répartir uniformément l'échantillon à analyser dans un creuset en alumine. Un second creuset en alumine vide servant de référence est placé à côté du premier sur la balance. Les masses d'échantillon utilisées étaient de 9, 12 et 21 mg. Les enregistrements ont été effectués sous un débit d'air de 50 et 100 mL.min⁻¹. La température maximale de travail a été fixée à 600 °C et la vitesse de montée en température était comprise entre 1 et 10 °C.min⁻¹.

2.4. Techniques de caractérisation des propriétés des produits

Nous présentons, ci-après, les techniques de caractérisation utilisées lors de cette étude. Nous nous intéressons aux techniques dédiées aux caractérisations des propriétés de la taille, de la morphologie et de la surface ainsi que de la composition chimique des particules. La majorité de ces analyses a été réalisée au Service Analyse et Procédés du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse.

Pour ce qui est des techniques couramment employées dans notre domaine, nous ne présenterons ici que les éléments essentiels, alors que la description détaillée sera reportée en annexe. Par contre, les techniques moins courantes seront entièrement développées ci-dessous.

2.4.1. Caractérisation de la taille et de la morphologie

2.4.1.1. Granulométrie laser

Les analyses de distribution de taille des particules ont été effectuées en voie sèche à l'aide d'un granulomètre laser de type Malvern Mastersizer 2000. Le principe de cette technique d'analyse est détaillé en annexe 2.B.

L'appareil utilisé permet d'analyser une gamme de taille allant de 0,02 μm à 2000 μm , avec une précision de 1%. Le logiciel fourni avec l'appareil traite les données selon la théorie de Mie, qui permet de limiter les artéfacts aux petites tailles de particules.

Les résultats se présentent sous la forme d'un histogramme exprimant en abscisse les classes de taille et en ordonnée la fréquence de chaque classe. Le logiciel de traitement des données fournit différents diamètres caractéristiques dont le diamètre médian (d_{50}). Ce diamètre correspond au diamètre de la fréquence cumulée de 50 % qui divise l'histogramme en deux parties de même aire.

Les mesures granulométriques ont été réalisées en voie sèche à l'aide du dispositif de mise en suspension dans un courant d'air Scirocco 2000 S, sous une pression d'air de 4 bars. Cette pression permet de dissocier les gros agglomérats éphémères formés. L'échantillon à analyser est placé sur une table vibrante dont la vibration est de 50 % de la valeur maximale accessible. Cette vibration permet d'avoir un flux homogène de particules introduites dans la cellule de mesure. L'indice de réfraction de l'oxyde de fer est 2,94. Chaque mesure a été répétée trois fois.

2.4.1.2. Microscopie électronique à balayage

La taille et la morphologie des particules ont été caractérisées d'une part à l'aide d'un mini microscope électronique à balayage de type TM300 (HITACHI) et d'autre part à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type MEB-FEG JSM 7100F TTLS (JEOL). Le principe de cette technique d'analyse est détaillé en annexe 2.C.

La préparation des échantillons consiste à disperser une faible quantité de poudre sur un adhésif double face carboné collé à un porte échantillon en aluminium. La tension d'accélération utilisée est de 15 kV, la distance de travail entre le bas du canon et l'échantillon est comprise entre 7 mm et 15 mm. Les images sont enregistrées sous forme numérique.

2.4.2. Caractérisations de la surface

2.4.2.1. *Mesure de la masse volumique réelle*

Les mesures de la masse volumique réelle des poudres ont été effectuées avec un pycnomètre à hélium de type Micromeritics Accupyc 1330TC. Le principe de la détermination de ces mesures est détaillé en annexe 2.D.

Les cellules échantillons utilisées pour effectuer les mesures ont des volumes de 1 et 10 cm³. La précision de la mesure pour chaque cellule est respectivement de 5.10⁻³ et 10⁻² cm³.

2.4.2.2. *Mesure de la surface spécifique et de la distribution de taille des pores*

Les mesures de la surface spécifique et de la distribution de taille des pores ont été réalisées en utilisant un porosimètre multi gaz ASAP 2010 M Micromeritics dont le principe de fonctionnement est détaillé en annexe 2.E. Les précisions des mesures de la surface spécifique et du volume poreux sont respectivement de 6 m².g⁻¹ et 0,08 cm³.g⁻¹.

Avant chaque essai, la poudre d'oxyde de fer subit un dégazage à 150 °C pendant 1 h afin d'éliminer toutes les espèces potentiellement adsorbées à leur surface comme l'eau.

2.4.3. Caractérisation de la composition chimique

2.4.3.1. *Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier*

Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (en anglais Fourier Transform InfraRed spectroscopy ou FTIR) est une technique qui permet d'acquérir des informations sur la structure moléculaire des composés via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.

Le spectromètre à transformée de Fourier envoie à l'échantillon à analyser un faisceau lumineux dont les fréquences sont dans le domaine de l'infrarouge moyen (4000 - 400 cm⁻¹). Lorsque la fréquence portée par le faisceau incident est voisine de la fréquence de vibration de la molécule, celle-ci absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. La diminution de l'énergie du rayonnement conduit à l'apparition

d'une bande d'absorption à cette fréquence. L'ensemble des bandes recueillies forme un spectre permettant d'identifier le matériau analysé.

Appareillage

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de type TENSOR 27 (Bruker Optic). L'analyse d'un composé nécessite l'utilisation de supports transparents en infrarouge. Nous utilisons le bromure de potassium (KBr) comme support. Il est pressé à 1000 Newton sous forme de pastille afin d'emprisonner la poudre. Les échantillons sont préparés à une faible proportion dans le KBr (1,8 à 2 mg dans 200 mg de KBr). Les enregistrements sont effectués entre 4000 et 400 cm^{-1} . Le spectre de chaque échantillon a été obtenu en accumulant 20 scans et avec une résolution de 4 cm^{-1} .

2.4.3.2. Spectroscopie Raman

Principe

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive. Elle permet, comme la spectroscopie infrarouge, de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. Elle met en jeu le phénomène de la diffusion Raman qui résulte de l'interaction lumière-matière. Il s'agit d'un phénomène de diffusion inélastique.

Le spectromètre Raman envoie à l'échantillon une lumière monochromatique (photons de même fréquence) de type laser. Les molécules sont alors portées à un état excité (un état énergétique élevé). Lors de la désexcitation elles réémettent une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier signal correspond à la diffusion élastique ou de Rayleigh. Il résulte d'une partie des photons incidents qui n'ont pas interagi avec la matière et qui diffusent avec la même fréquence que la lumière incidente. Le deuxième signal correspond à la diffusion inélastique ou de Raman. Il résulte des autres photons incidents qui échangent de l'énergie avec la matière produisant ainsi un changement de fréquence de la lumière diffusée par rapport à celle incidente. La variation d'énergie observée sur le photon renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule.

Le spectre obtenu représente l'intensité de la diffusion Raman en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé.

Appareillage

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre RAMAN labram HR 800 (Horiba Yvon Jobin) équipé d'un laser vert à diode (puissance de rayonnement de 14,5 mW, longueur d'onde d'excitation de 532 nm), au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) de Toulouse. Les enregistrements ont été effectués entre 2000 et 50 cm^{-1} .

2.4.3.3. *Diffraction de rayons X*

Principe

L'analyse par diffraction de rayons X est une technique non destructive qui permet d'identifier les phases cristallines des solides étudiés.

Lorsqu'un échantillon est irradié à l'aide d'un faisceau de rayons X, il en résulte des faisceaux diffractés dans une direction donnée par chacun des plans réticulaires à chaque fois que la condition de diffraction est satisfaite (figure 2.16). En effet, les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires parallèles d'indice de Miller (hkl) dont la distance qui les sépare est appelée distance inter-réticulaire (d_{hkl}).

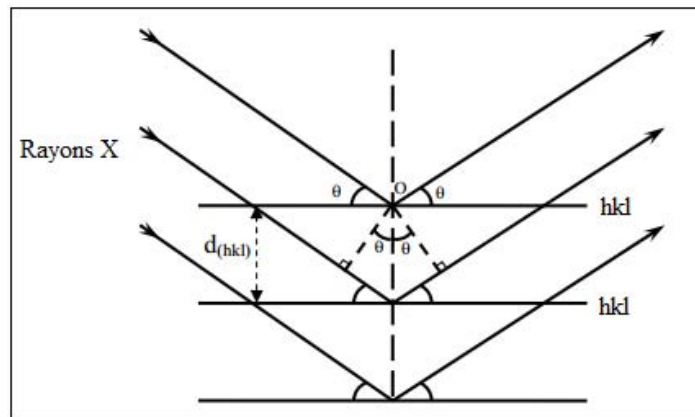


Figure 2.16 : Schéma de diffraction de rayons X sur les plans réticulaires.

La condition de diffraction est donnée par la loi de Bragg qui relie l'espacement entre les plans réticulaires (d_{hkl}) à l'angle d'incidence :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n_e \lambda \quad \text{Equation 2.1}$$

où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire des plans d'indice de Miller (hkl) diffractant, θ , l'angle d'incidence du faisceau de rayons X arrivant sur l'échantillon, λ , la longueur d'onde de rayons X incidents et n_e , un nombre entier.

Si nous connaissons la longueur d'onde du faisceau de rayons X, nous pouvons, à partir de la mesure de l'angle θ , déterminer les distances inter-réticulaires d_{hkl} caractéristiques du matériau étudié. Nous pouvons alors identifier les phases et les structures cristallines du matériau en les comparant avec des bases de données dans le fichier de l'International Center of Diffraction Data (ICDD).

Le diffractogramme de rayons X peut être aussi exploité afin de calculer la taille moyenne des cristallites constituant les particules. À cet effet, nous appliquons la formule de Debye-Scherrer :

$$d_{XRD} = \frac{k_s * \lambda}{\beta_p * \cos\theta} \quad \text{Equation 2.2}$$

où k_s est la constante de Scherrer (0,9), d_{XRD} , la taille des cristallites apparente dans la direction perpendiculaire au plan de diffraction hkl et β_p , la largeur du pic à mi-hauteur.

Appareillage

Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre D8 ADVANCE (Bruker) équipé d'un tube RX avec une anode en cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) de Toulouse. Les enregistrements ont été effectués dans les conditions suivantes : balayage compris entre 20° et 80° en 2θ , par pas de $0,02^\circ$.

2.4.3.4. Analyse dispersive en énergie

Principe

L'analyse dispersive en énergie (en anglais Energy Dispersive X-ray spectrometry ou EDX) est une technique d'analyse chimique qui permet d'obtenir des informations sur la composition élémentaire au sein d'un échantillon.

Son principe repose sur la détection de photons X émis lors de la « désexcitation » des atomes « excités » par le faisceau d'électrons primaires. En effet, le faisceau d'électron incident contribue à l'excitation des électrons des orbitales atomiques les plus basses en énergie vers des niveaux inoccupés des différents éléments. Au moment où les états excités relaxent vers des états de plus faibles énergies, ils émettent des rayonnements X caractéristiques des éléments chimiques considérés. On obtient donc un spectre de raies caractéristiques permettant l'identification des éléments atomiques constitutifs de l'échantillon analysé.

Appareillage

Dans notre cas, le spectromètre est couplé à un mini-MEB de type TM300-HITACHI. La tension d'accélération utilisée est de 15 kV et la distance de travail est de 10 mm environ.

2.5. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté le procédé utilisé pour élaborer des nanoparticules d'oxyde de fer. Il est constitué d'une étape de génération de particules en lit fluidisé suivie d'une étape de calcination dans un four. De plus, nous avons présenté la veine de séchage et les analyses thermiques (ATG-ATD et DSC) qui ont permis d'une part de mieux comprendre le comportement des poudres et solutions soumises à un traitement thermique et d'autre part de définir les différents phénomènes mis en œuvre au cours de leur décomposition. Nous avons également décrit les protocoles opératoires suivis au cours des différentes expériences.

Les techniques de caractérisation des particules ont ensuite été décrites. Elles sont classées en trois catégories. La première regroupe les techniques de caractérisation de la taille et de la morphologie des particules (granulométrie laser et microscopie électronique à balayage). La deuxième regroupe les techniques de caractérisation de la surface des particules (mesure de la masse volumique réelle, mesure de la surface spécifique et de la taille des pores). Enfin, la troisième catégorie rassemble les techniques de caractérisation de la composition chimique (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, spectroscopie Raman, diffraction de rayons X et analyse dispersive en énergie).

Chapitre 3

Caractérisation des produits issus du procédé à lit fluidisé

Sommaire

3.1.	Propriétés du nitrate de fer nonahydraté et des hématites de référence.....	81
3.1.1.	Le nitrate de fer nonahydraté.....	81
3.1.1.1.	Taille et morphologie des particules	82
3.1.1.2.	Composition chimique et propriétés thermiques	82
3.1.2.	Les hématites de référence	85
3.1.2.1.	Taille et morphologie des particules	86
3.1.2.2.	Propriétés de surface	88
3.1.2.3.	Composition chimique.....	92
3.2.	Caractérisation des particules produites à l'aide du procédé	94
3.2.1.	Conditions opératoires	95
3.2.2.	Identification du produit sortant du procédé et caractérisation de ses propriétés	96
3.2.2.1.	Composition chimique.....	97
3.2.2.2.	Taille et morphologie des particules	102
3.2.2.3.	Propriétés de surface	106
3.2.2.4.	Synthèse des résultats	110
3.2.3.	Identification du produit sortant du réacteur de génération du solide et caractérisation de ses propriétés	110
3.2.3.1.	Composition chimique.....	111
3.2.3.2.	Taille et morphologie des particules	118
3.2.3.3.	Propriétés de surface	123
3.3.	Conclusions	124

Dans le cadre de l'étude présentée dans ce mémoire, nous avons produit une poudre à l'aide du procédé en voie sèche du LGC, présenté dans le chapitre 2. Pour pouvoir comprendre les réactions qui ont lieu dans le procédé, il est nécessaire, dans un premier temps, de caractériser les produits formés, non seulement à la sortie du procédé, mais aussi à l'issue de l'étape de génération du solide dans le réacteur à lit fluidisé et de les positionner par rapport à des produits du commerce ou présentés dans la bibliographie. La comparaison passe par la caractérisation des propriétés des divers constituants (composition, propriétés structurales et surfaciques).

Ce chapitre est composé de deux parties :

- dans la première partie, nous exposerons d'une part les propriétés du nitrate de fer nonahydraté utilisé comme précurseur dans la solution à pulvériser et d'autre part celles de nanoparticules d'hématites de référence.
- dans la deuxième partie, nous identifierons les particules produites à l'aide du procédé : celles sortant de l'installation, mais aussi celles formées lors de l'étape de génération. De plus, nous déterminerons leurs propriétés de taille, de morphologie et de surface. Par ailleurs, les différentes propriétés des particules seront comparées à celles du produit commercial de référence retenu ou à celles proposées dans la bibliographie.

3.1. Propriétés du nitrate de fer nonahydraté et des hématites de référence

Nous présentons successivement les propriétés :

- du nitrate de fer nonahydraté utilisé comme précurseur,
- d'hématites commerciales qui serviront de référence.

3.1.1. Le nitrate de fer nonahydraté

Le sel précurseur utilisé est un sel inorganique : le nitrate de fer nonahydraté commercialisé par la société Sigma Aldrich France (pureté ≥ 98 %, impuretés : chlorure, sulfate). Ses principales caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 3.1, alors que d'autres propriétés sont détaillées ensuite.

Produit	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Solubilité à 20 °C (g/100 g d'eau)	Masse volumique réelle (kg.m ⁻³)
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	404	47,2	125	230	1684

Tableau 3.1 : Caractéristiques du nitrate de fer nonahydraté (Perry, 2011).

3.1.1.1. Taille et morphologie des particules

L'analyse granulométrique du nitrate de fer nonahydraté (figure 3.1-(a)) montre une distribution monomodale de la taille, comprise entre 138,0 et 1096,5 μm . Le diamètre moyen des particules, d₅₀, est de 451,6 μm . La photo de ce produit montre des particules constituées d'agglomérats de plus petites particules (figure 3.1-(b)).

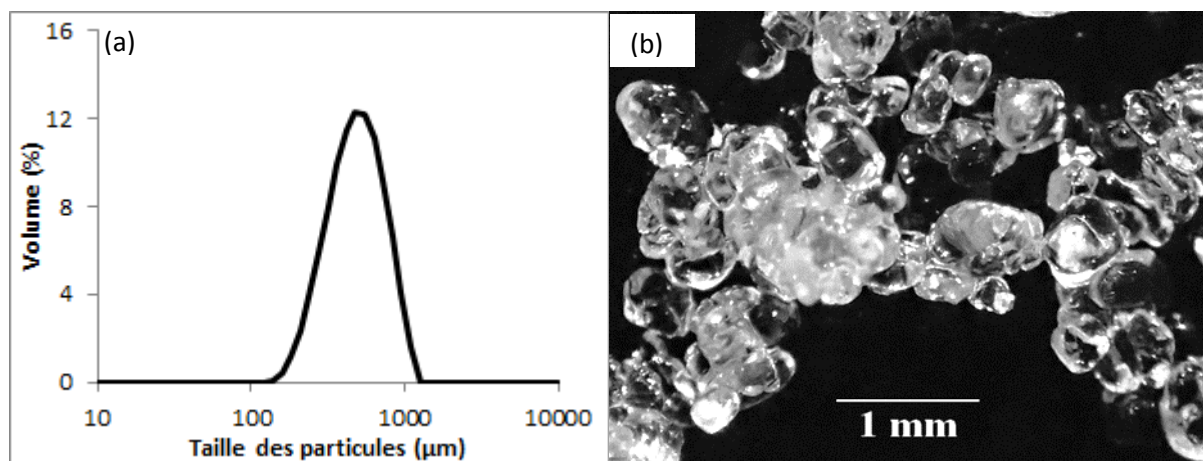


Figure 3.1 : Analyses structurales du nitrate de fer nonahydraté. (a) Analyse par granulométrie laser des particules et (b) photo de particules.

3.1.1.2. Composition chimique et propriétés thermiques

Le spectre de l'analyse par spectroscopie infrarouge du nitrate de fer nonahydraté est présenté sur la figure 3.2. On relève des bandes qui sont les signatures spectrales du nitrate, de l'eau libre et de l'eau de constitution (vibration d'élongation OH et vibration de déformation H-O-H), ainsi que du CO₂ présent dans l'air (tableau 3.2).

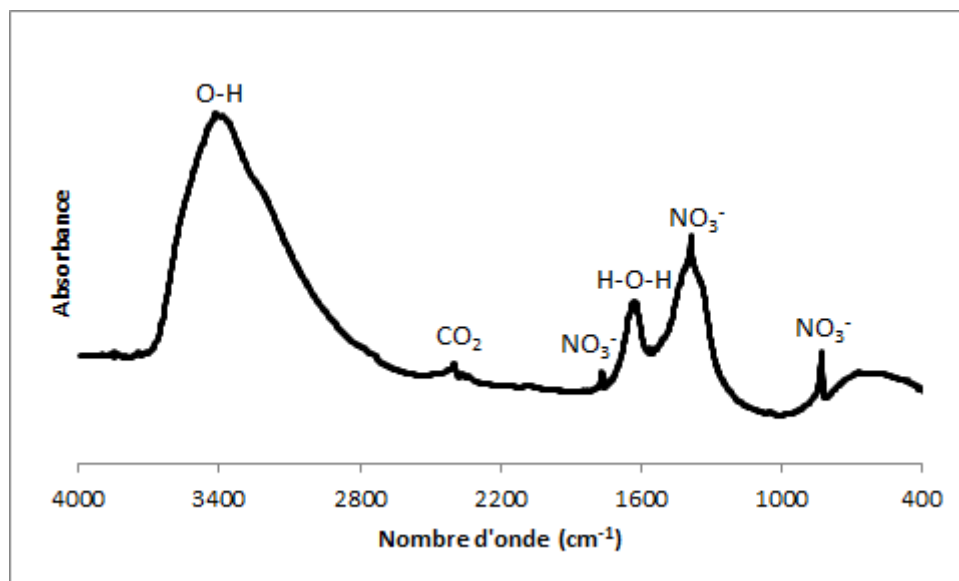


Figure 3.2 : Spectre infrarouge du nitrate de fer nonahydraté.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Composé	Références
825	NO ₃ ⁻	Nyquist et Kagel (1997)
1384	NO ₃ ⁻	Nyquist et Kagel (1997)
1623	H-O-H	Nyquist et Kagel (1997)
1764	NO ₃ ⁻	Socrates (2001)
2360	CO ₂	Kalsi (2004)
3414	O-H	Nyquist et Kagel (1997)

Tableau 3.2 : Nombres d'onde associés aux différentes bandes observées sur le spectre infrarouge du nitrate de fer nonahydraté.

Les analyses ATG-ATD du nitrate de fer nonahydraté ont été réalisées selon les conditions opératoires précisées dans le tableau 3.3. Les courbes des analyses respectives sont présentées sur la figure 3.3.

Analyse	Vitesse de montée en température (°C.min ⁻¹)	Masse d'échantillon (mg)
ATG-ATD	1, 5 et 10	12

Tableau 3.3: Conditions opératoires des analyses ATG-ATD.

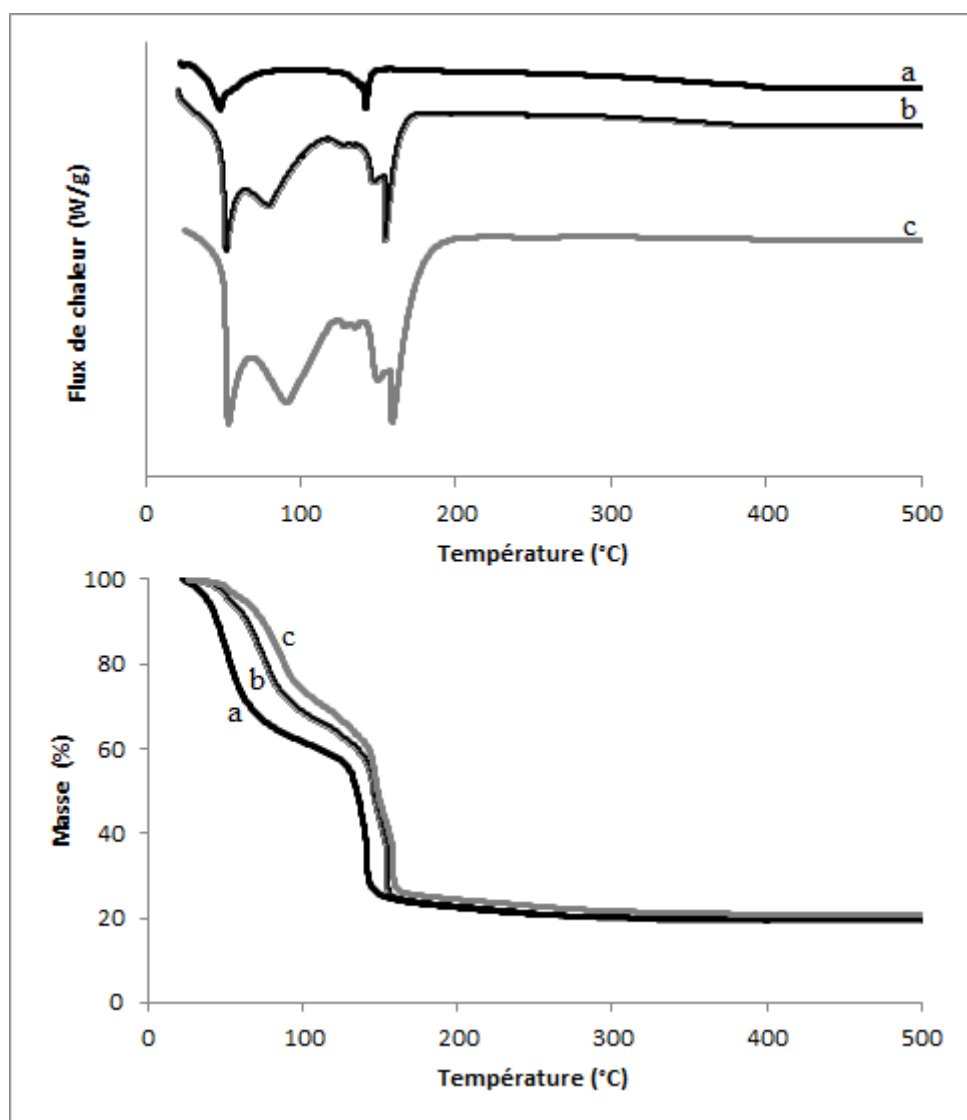


Figure 3.3 : Analyses ATG-ATD du nitrate de fer nonahydraté. Effet de la vitesse de montée en température : $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (a), $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (b) et $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (c).

Nous constatons qu'une augmentation de la vitesse de montée en température se traduit par :

- un décalage des transformations endothermiques vers des températures plus élevées.
- une intensification des effets thermiques associés à ces réactions. Nous distinguons mieux les transformations endothermiques avec une vitesse de montée en température de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. En ATG-ATD nous travaillons avec un creuset en alumine ouvert. En conséquence, les phénomènes se déroulent essentiellement à pression atmosphérique. Ainsi, la cinétique des transformations ne dépend que de la température temporelle de l'échantillon, qui est conditionnée par la vitesse de montée en température. De ce fait, un déplacement des transformations à des températures plus élevées avec la vitesse de

montée en température va conduire à une accélération de leurs cinétiques et à une intensification des effets thermiques associés (endothermicité des réactions).

Dans ce qui suit, nous présenterons les analyses par ATG-ATD avec une vitesse de montée en température de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

L'analyse ATD montre deux pics endothermiques détectés respectivement à 53,5 et 91,3 $^{\circ}\text{C}$. Les autres pics endothermiques observés entre 124,5 à 166,0 $^{\circ}\text{C}$ sont très resserrés ce qui traduit le nombre important de réactions se déroulant dans une plage de température restreinte. À partir d'une température de 166,0 $^{\circ}\text{C}$, aucun pic endothermique n'apparaît.

L'analyse ATG montre que les différents pics endothermiques pointés ci-dessus sont accompagnés d'une diminution de la masse de l'échantillon. De manière cumulée, le nitrate de fer nonahydraté perd 80,0 % de sa masse initiale lorsqu'il est traité jusqu'à 500 $^{\circ}\text{C}$. Cette valeur est très proche de la perte de masse théorique (80,2 %) correspondant à la décomposition du nitrate de fer nonahydraté en hématite avancée dans la littérature (Keely et Maynor, 1963, Gadalla et Yu, 1990, Elmasry et al., 1998, Wieczorek-Ciurowa et Kozak, 1999, Erri et al., 2004, Melnikov et al., 2014).

Ces analyses permettent de distinguer cinq étapes intervenant lors de la transformation du nitrate de fer nonahydraté en hématite : une première étape entre 25,2 et 68,1 $^{\circ}\text{C}$, une deuxième étape entre 68,1 et 124,5 $^{\circ}\text{C}$, deux étapes rapides respectivement entre 124,5 et 140,5 $^{\circ}\text{C}$ et entre 140,5 et 166,0 $^{\circ}\text{C}$ et une cinquième étape plus lente entre 166,0 et 500 $^{\circ}\text{C}$. Ces cinq étapes seront analysées de manière détaillée dans le chapitre 5 du mémoire portant sur l'étude des mécanismes réactionnels.

3.1.2. Les hématites de référence

Deux hématites commercialisées par la société Alfa Aesar (France) ont été achetées afin de servir de référence pour cette étude. Selon le fournisseur, la taille des particules de l'hématite commerciale 1 est comprise entre 20 et 60 nm et sa pureté est supérieure à 99 %, alors que la taille des particules de l'hématite commerciale 2 est comprise entre 30 et 50 nm et sa pureté est supérieure à 98 %. De plus, une hématite commercialisée par Ruthner division of Andritz (Vienne, Autriche), nous a été gracieusement fournie par Y. Bienvenu du Centre des Matériaux Pierre-Marie Fourt de l'Ecole des Mines de ParisTech. Nous l'appellerons hématite 3. Cette poudre a été produite selon le procédé Ruthner.

Les principales caractéristiques de ces hématites sont rassemblées dans le tableau 3.4. La masse volumique réelle a été déterminée par nos soins à l'aide d'un pycnomètre à hélium, alors que les autres propriétés ont été transmises par les fournisseurs. Nous développons ensuite la caractérisation de certaines autres propriétés.

Oxyde de fer	Couleur	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Température de fusion (°C)	Masse volumique réelle (kg.m ⁻³)
Hématite	rouge	160	1350	4865 ^(*) 4363 ^(**) 5184 ^(***)

Tableau 3.4 : Caractéristiques des hématites commerciales : (*) hématite 1, (**) hématite 2 et (***) hématite 3.

3.1.2.1. Taille et morphologie des particules

Les distributions granulométriques des trois poudres de référence sont rassemblées sur la figure 3.4. Nous avons vérifié que ces analyses sont répétables (annexe 3.A).

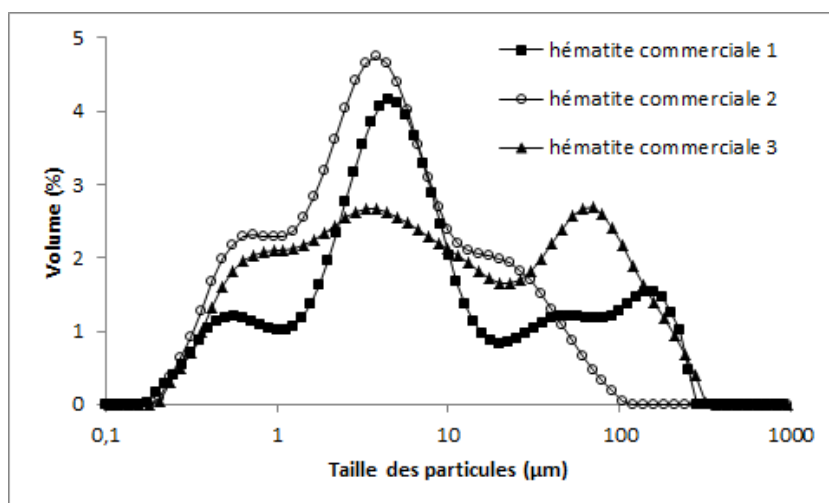


Figure 3.4 : Analyses par granulométrie laser des hématites commerciales.

Elles sont toutes trois très étalées et multimodales. Celle de l'hématite 1 est comprise entre 0,2 et 251,8 μm et elle présente quatre modes à 0,6 μm, 4,5 μm, 50,2 μm et 158,9 μm. Le diamètre moyen (d50) de ces particules est de $4,7 \pm 0,5$ μm, ce qui ne correspond pas à la taille avancée par le fournisseur (20-60 nm). Les photos MEB de la figure 3.5 montrent que ces particules sont constituées d'agglomérats, plus au moins gros, d'éléments de taille

nanométrique et de forme sphérique. Cette agglomération importante résulte sans doute du procédé utilisé pour produire cette hématite de référence (en particulier probablement des étapes de filtration et de séchage), et qui ne permet pas d'obtenir un produit final constitué de particules élémentaires.

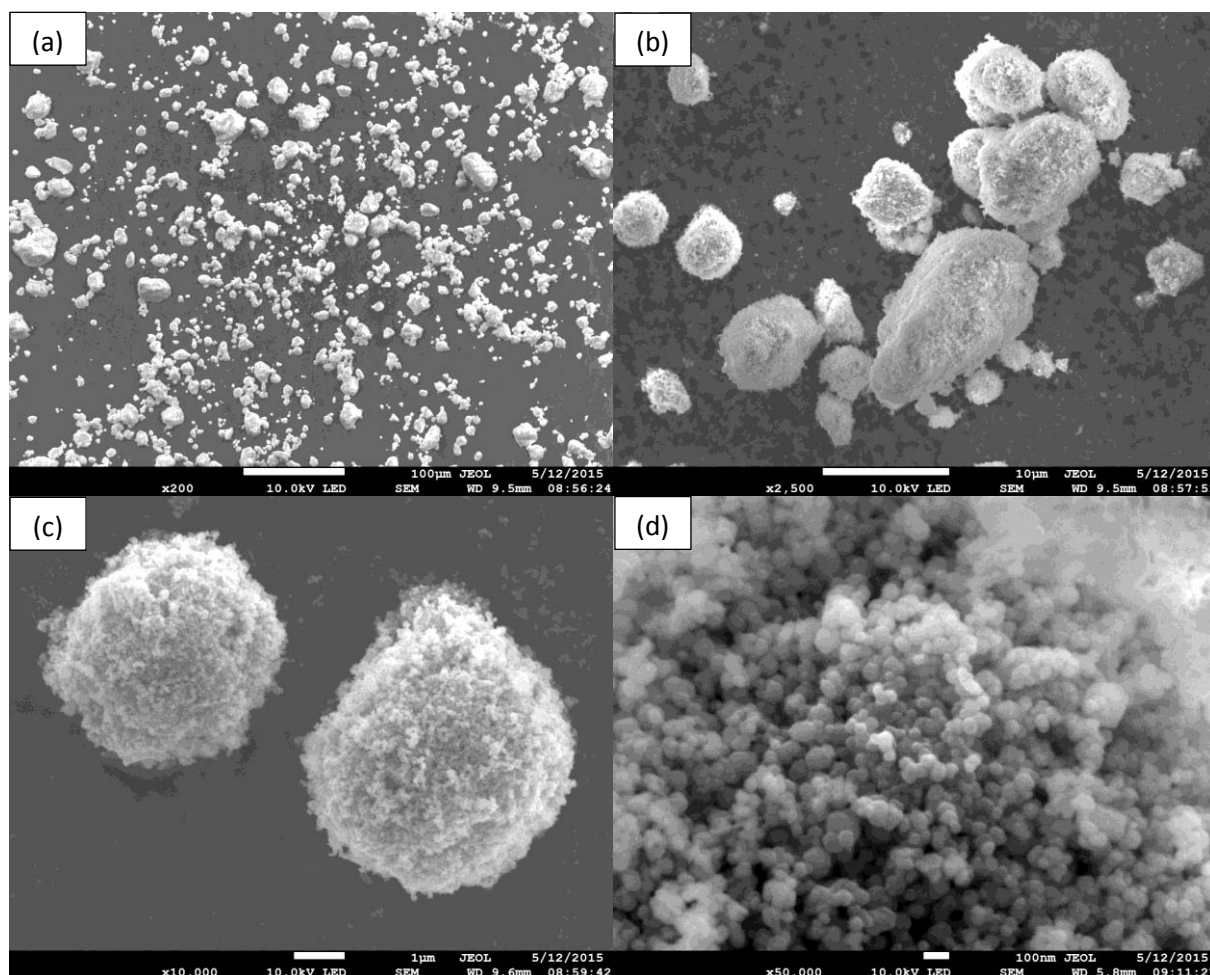


Figure 3.5 : Analyse par microscopie électronique à balayage de l'hématite commerciale 1.

Agrandissements : (a) *200, (b) *2500, (c) *10000 et (d) *50000.

La taille des particules de la seconde hématite commerciale, quant à elle, est comprise entre 0,2 et 104,7 μm , avec trois modes à 0,7 μm , 3,8 μm et 17,4 μm . Le diamètre moyen (d_{50}) de ces particules est de $3,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$, ce qui ne correspond pas non plus à la taille avancée par le fournisseur (30-50 nm). En effet, on constate sur les photos MEB de la figure 3.6 que ces particules sont constituées de gros agglomérats d'éléments de taille nanométrique et de forme allongée.

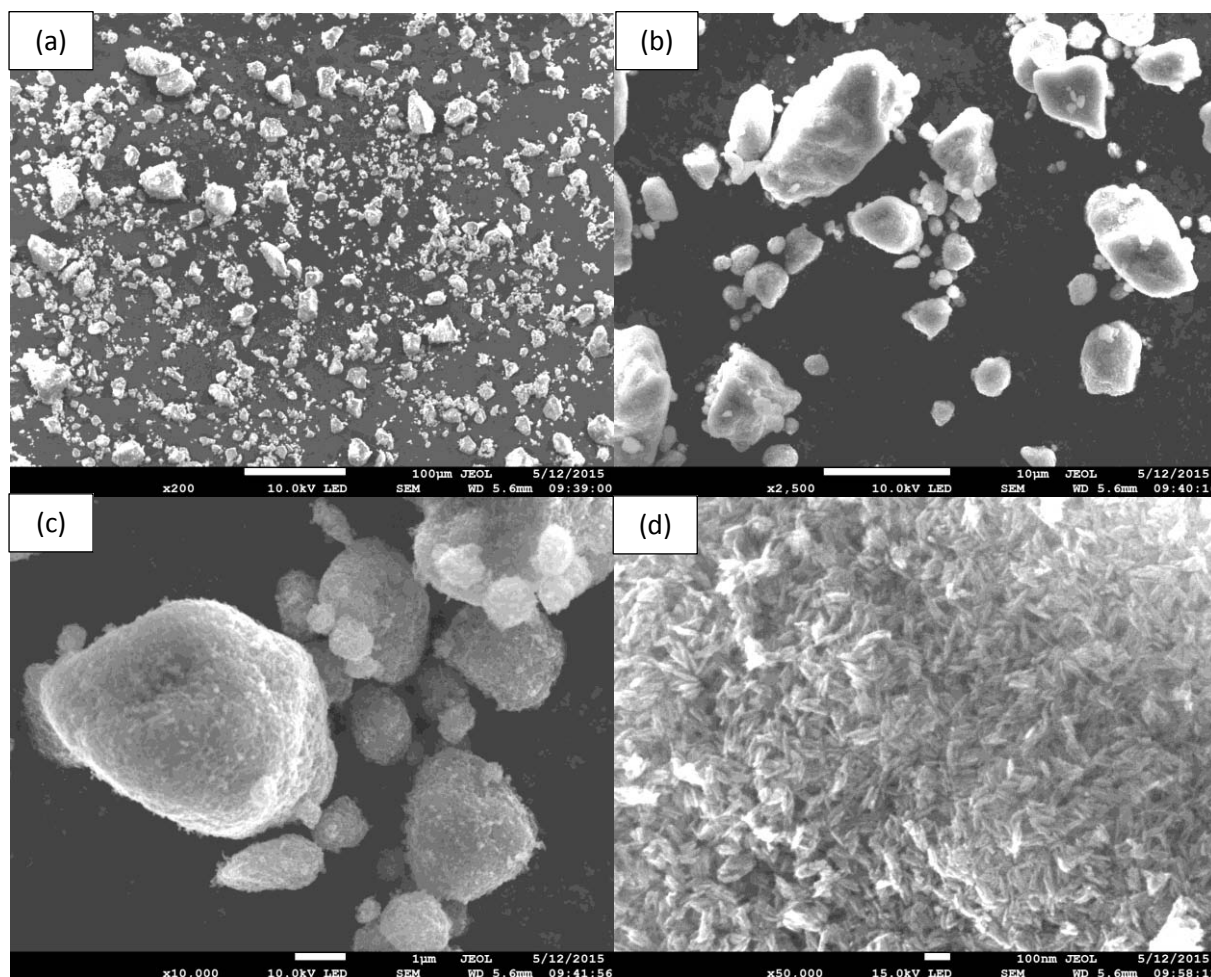


Figure 3.6 : Analyse par microscopie électronique à balayage de l'hématite commerciale 2.

Agrandissements : (a) *200, (b) *2500, (c) *10000 et (d) *50000.

Enfin, la distribution de taille des particules de l'hématite 3 varie entre 0,2 et 316,2 μm et on relève trois modes à 0,7 μm , 3,3 μm et 60,2 μm . Le diamètre moyen (d_{50}) de ces particules est de $7,3 \pm 0,6 \mu\text{m}$. Ces particules, dont on peut voir des photos MEB sur la figure 3.7, sont constituées de gros agglomérats d'éléments irréguliers de taille nanométrique. La morphologie de ces éléments est semblable à celle pouvant être obtenue par le frittage thermique d'un lit fixe de nanoparticules. En résumé, l'hématite 3 a une morphologie et une structure différentes de celles des hématites 1 et 2. En effet, elle est constituée d'éléments semblables à un milieu granulaire consolidé, alors que les hématites 1 et 2 sont formées d'un empilement de nanoparticules élémentaires liées entre elles par de faibles forces de liaison.

3.1.2.2. Propriétés de surface

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 sur les hématites de référence, obtenues par BET, sont présentées sur la figure 3.8. On remarque que :

- l'isotherme des hématites 1 et 3 est de type 3, caractéristique d'un produit cristallin de faible surface spécifique. La superposition des isothermes d'adsorption et de désorption observée sur la figure 3.8-(c) montre que l'hématite 3 est non poreuse. Par contre, la présence d'une hystérésis sur la figure 3.8-(a) indique que l'hématite 1 peut contenir des mésoporosités, ces dernières caractérisant probablement les espaces interstitiels entre les nanoparticules présentes dans les agglomérats.
- l'isotherme de l'hématite 2 est de type 4 caractéristique d'un solide micro- et mésoporeux. On remarque successivement l'adsorption en monocouche (faible pression relative $< 0,1$), l'adsorption en multicouches (P/P_0 entre 0,1 et 0,8) et la condensation capillaire (P/P_0 entre 0,8 et 1)

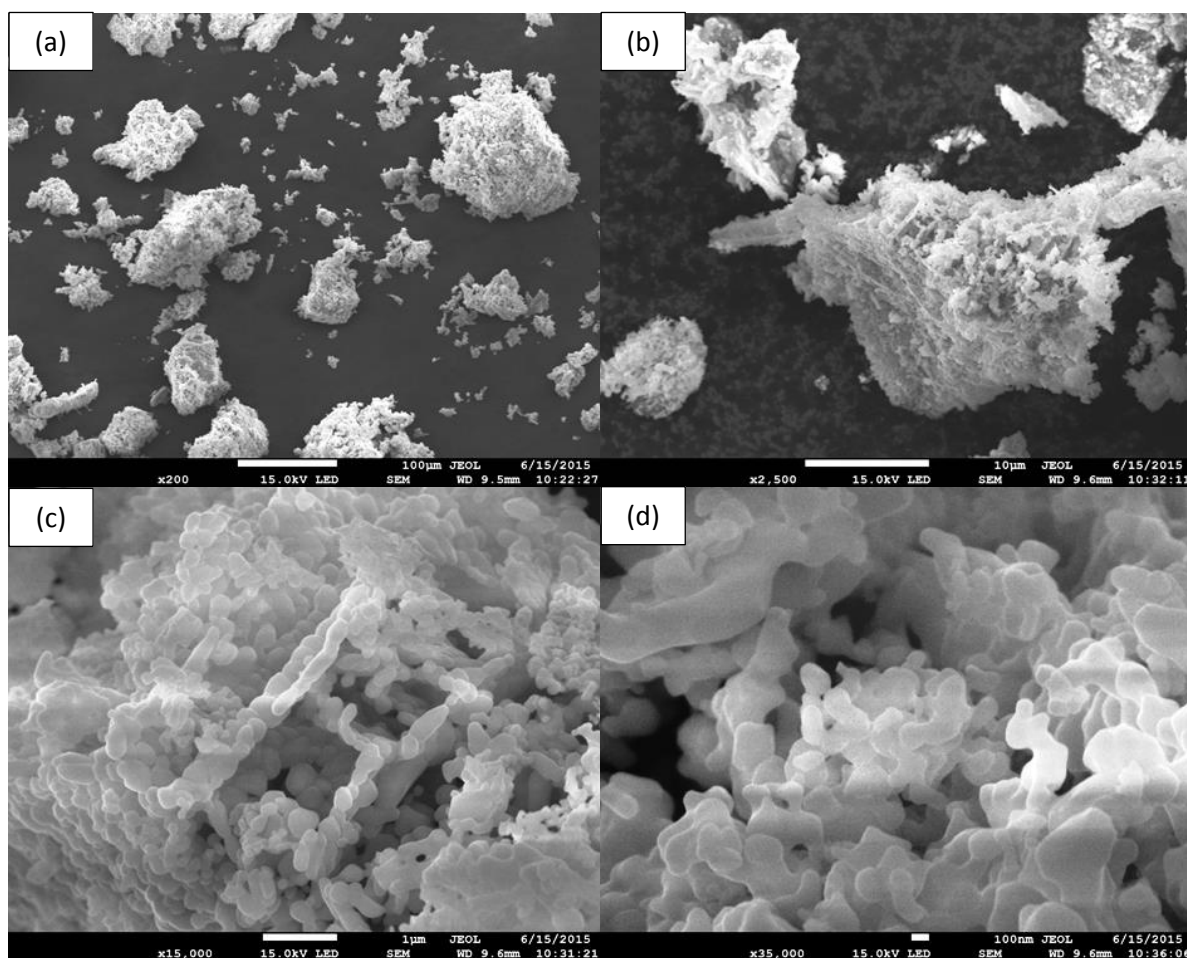


Figure 3.7 : Analyse par microscopie électronique à balayage de l'hématite commerciale 3.

Agrandissements : (a) *200, (b) *2500, (c) *15000 et (d) *35000.

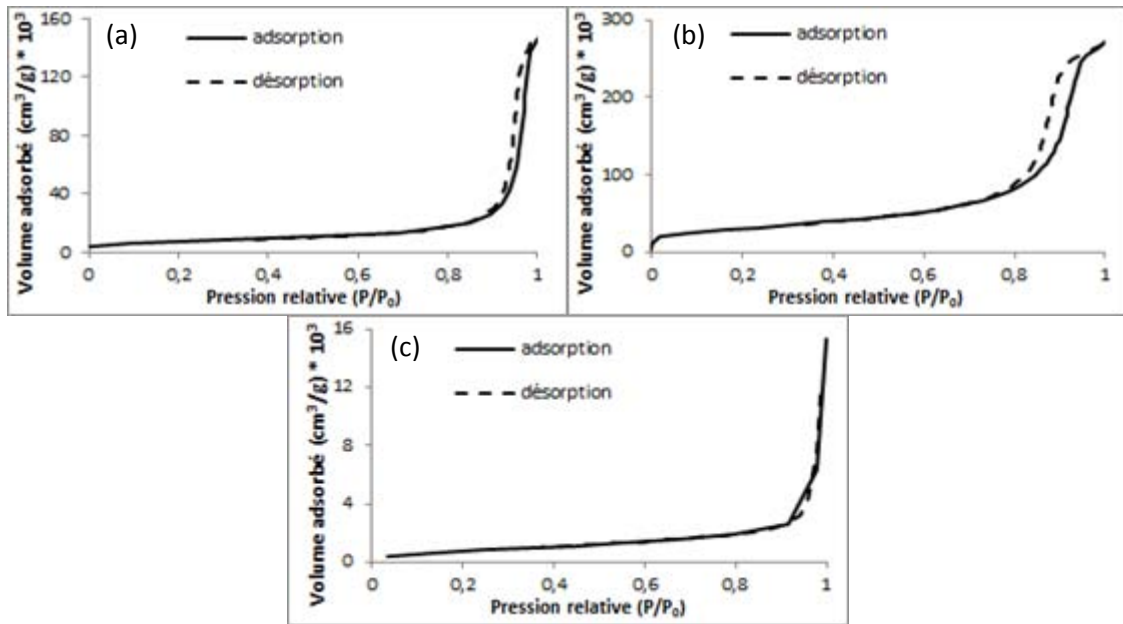


Figure 3.8 : Isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ sur l'hématite 1 (a), sur l'hématite 2 (b) et sur l'hématite 3 (c).

De plus, l'analyse par BET fournit la valeur de la surface spécifique des particules d'hématites 1, 2 et 3 qui est respectivement de 25, 110 et 3 m².g⁻¹.

A partir de l'isotherme de désorption et en appliquant la théorie de BJH (Barret-Joyner Halenda), pour les trois hématites de référence, ont été déterminés :

- le profil de distribution de taille des pores (figure 3.9),
- le diamètre moyen et le volume total des pores (tableau 3.5).

De plus, à partir des valeurs du volume total des pores, nous avons calculé la porosité interne des hématites par la relation :

$$\chi = \frac{V_{\text{pores}}}{\frac{1}{\rho_p} + V_{\text{pores}}} \quad \text{Equation 3.1}$$

où χ est la porosité interne, V_{pores} , le volume total des pores exprimé en cm³.g⁻¹, et ρ_p la masse volumique réelle des particules exprimée en g.cm⁻³. Les valeurs obtenues pour les trois hématites sont également rassemblées dans le tableau 3.5.

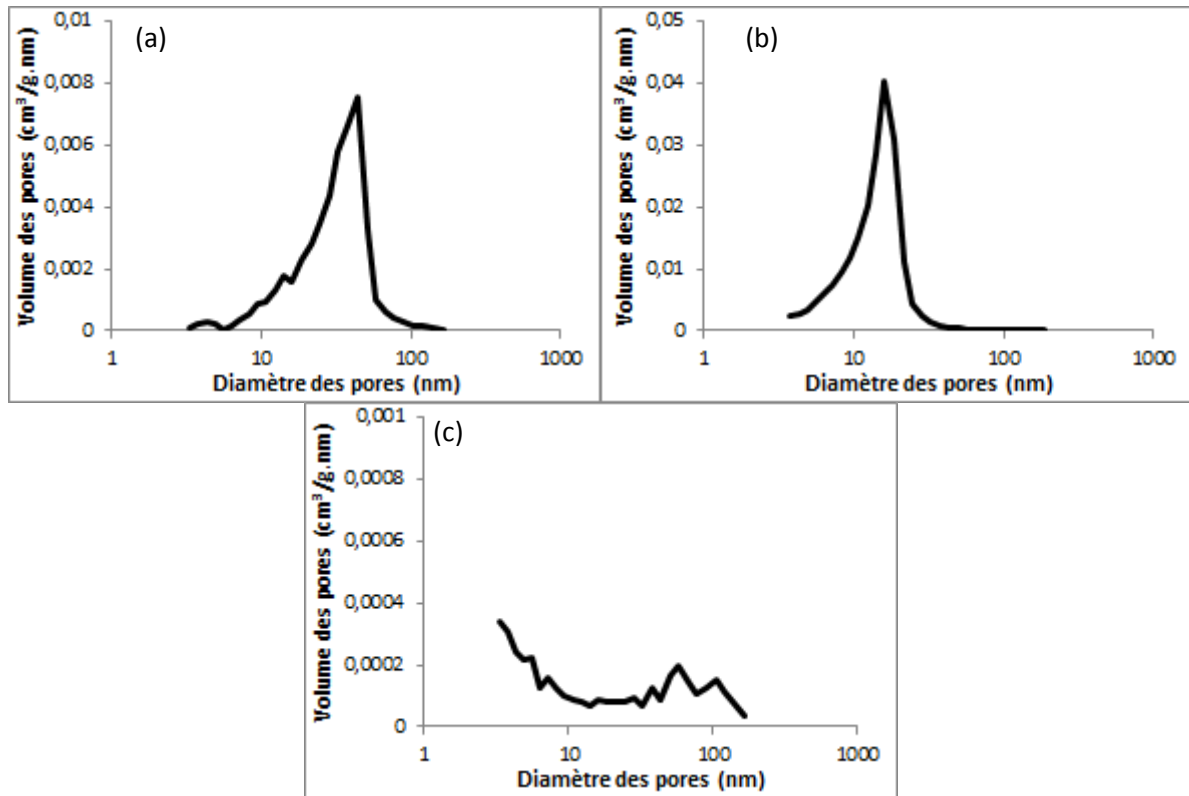


Figure 3.9 : Analyse BJH (désorption) de l'hématite commerciale 1 (a), de l'hématite commerciale 2 (b) et de l'hématite commerciale 3 (c).

Produit	Diamètres des pores (nm)	Diamètre moyen des pores (nm)	Volume total des pores (cm³.g⁻¹)	Porosité interne (-)
Hématite commerciale 1	3,3 – 163,2	42,1	0,22	0,52
Hématite commerciale 2	3,2 – 185,3	17,4	0,41	0,64
Hématite commerciale 3	3,3 – 163,2	83,1	0,02	0,09

Tableau 3.5 : Diamètres des pores des hématites commerciales.

Ces résultats montrent que les hématites 1 et 2 sont des solides mésoporeux. Cependant, la taille moyenne des pores de l'hématite 1 est plus importante que celle de l'hématite 2. La valeur élevée de la porosité interne de ces deux hématites (0,52 et 0,64), semblable à celle d'un empilement granulaire de nanoparticules, laisse penser que cette grandeur pour un solide de faible surface spécifique (comme l'hématite 1) caractérise l'espace interstitiel présent dans les agglomérats de nanoparticules. A partir de l'équation 2.E.3,

présentée dans l'annexe 2.E, nous avons calculé le diamètre moyen des éléments constituant les particules agglomérées de l'hématite 1 en supposant que ces particules sont non poreuses, sphériques et homogènes en taille. La valeur ainsi estimée est de 49,3 nm. Nous avons aussi calculé celle de l'hématite 2 qui est de 12,5 nm. L'hématite 3, par contre, est un solide non poreux (porosité inférieure à 0,09) et la distribution de taille de ses pores ne permet pas de tirer de conclusion particulière sauf qu'une petite fraction du solide peut contenir des méso- et macroporosités.

3.1.2.3. Composition chimique

Les spectres d'analyse par spectroscopie infrarouge des hématites commerciales sont présentés sur la figure 3.10. Nous présentons d'une part les spectres dans leur globalité (entre 4000 et 400 cm^{-1}) et d'autre part un agrandissement des spectres entre 800 et 400 cm^{-1} . Ils présentent des bandes qui sont les signatures spectrales des liaisons Fe-O de l'hématite (la première bande correspond à une vibration de déformation et la deuxième bande correspond à une vibration d'élongation), du CO_2 présent dans l'air, et de l'eau libre (tableau 3.6). Par ailleurs, nous remarquons pour les hématites 1 et 2 des bandes entre 800 et 1200 cm^{-1} qui peuvent être attribuées à la présence d'impuretés due à la méthode de synthèse de ces hématites commerciales.

Nombre d'onde (cm^{-1})			Composé	Référence
Hématite commerciale 1	Hématite commerciale 2	Hématite commerciale 3		
470 ⁽¹⁾ , 540 ⁽¹⁾	440 ⁽²⁾ , 525 ⁽²⁾	471 ⁽²⁾ , 536 ⁽³⁾	Fe-O	⁽¹⁾ Andrade et al. (2009) ⁽²⁾ Cornell et Schwertmann (2003), ⁽³⁾ Ruan et al. (2001)
1632	1633	1635	H-O-H	Nyquist et Kagel (1997)
2364	2364	2360	CO_2	Kalsi (2004)
~3400	~3400	~3400	O-H	Nyquist et Kagel (1997)

Tableau 3.6 : Nombres d'onde associés aux différentes bandes observées sur les spectres infrarouge des hématites commerciales.

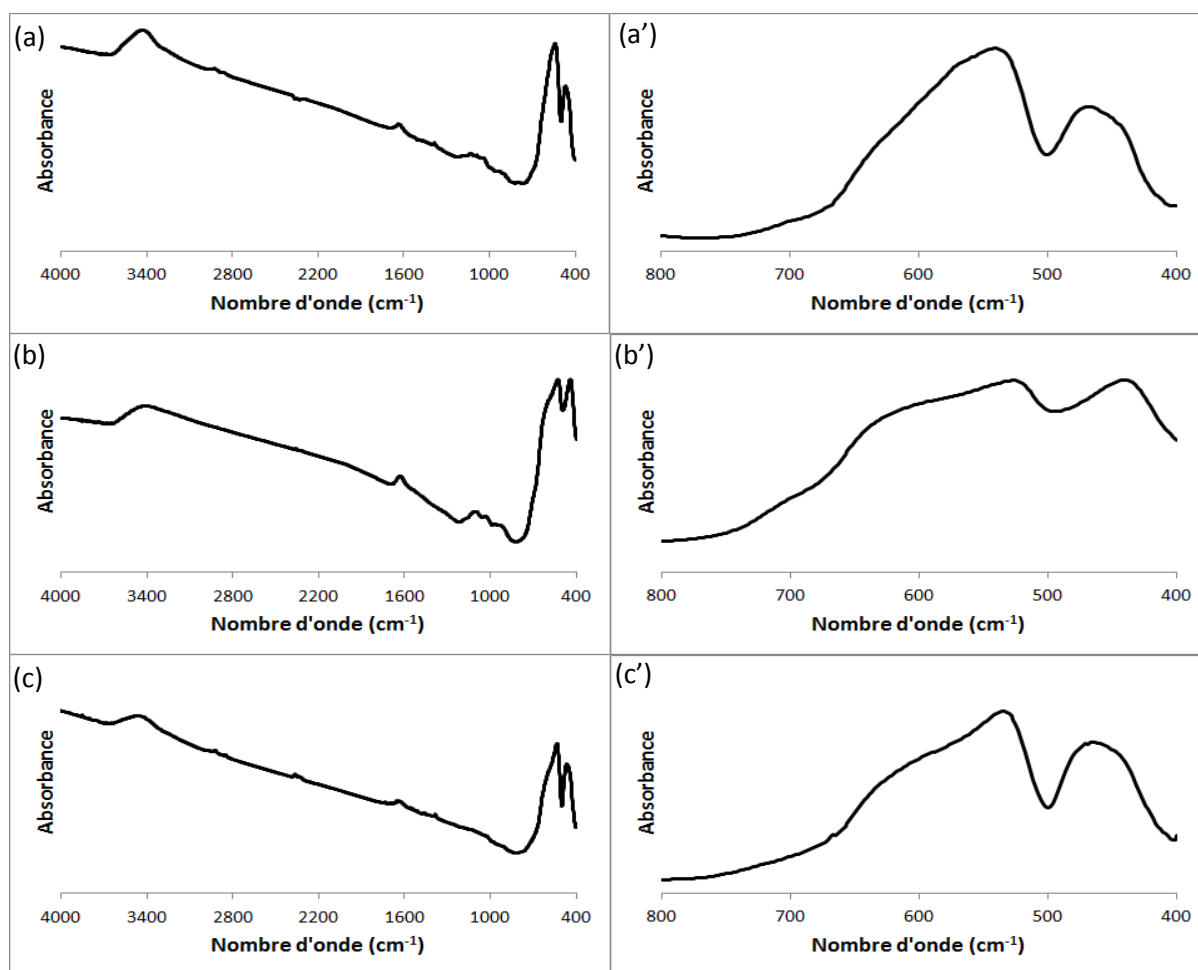


Figure 3.10 : Spectres infrarouge des hématites commerciales. (a) et (a') hématite 1, (b) et (b') hématite 2 et (c) et (c') hématite 3.

La figure 3.11 montre les diffractogrammes d'analyse par diffraction de rayons X des trois poudres commerciales, sur lesquels on observe les pics caractéristiques de l'hématite (012, 104, 110, 113, 024, 116, 122, 214, 300, 035 et 022) (JCPDS 33-0664). Les spectres des hématites 1 et 3 présentent des pics fins et intenses ce qui indique un haut degré de cristallinité du produit. Par contre, les pics de l'hématite 2 sont larges et bruités, ce qui montre un faible degré de cristallinité du produit, c'est-à-dire une transformation incomplète en hématite. Par ailleurs, le pic (104) du diffractogramme, situé à 2θ égal à $33,1^\circ$ pour les hématites 1 et 3 et à $33,0^\circ$ pour l'hématite 2, a été exploité afin de calculer la taille moyenne des cristallites constituant les particules (équation 2.2). Elle est de 49,8 nm, 8,7 nm et 123,9 nm respectivement pour les hématites 1, 2 et 3.

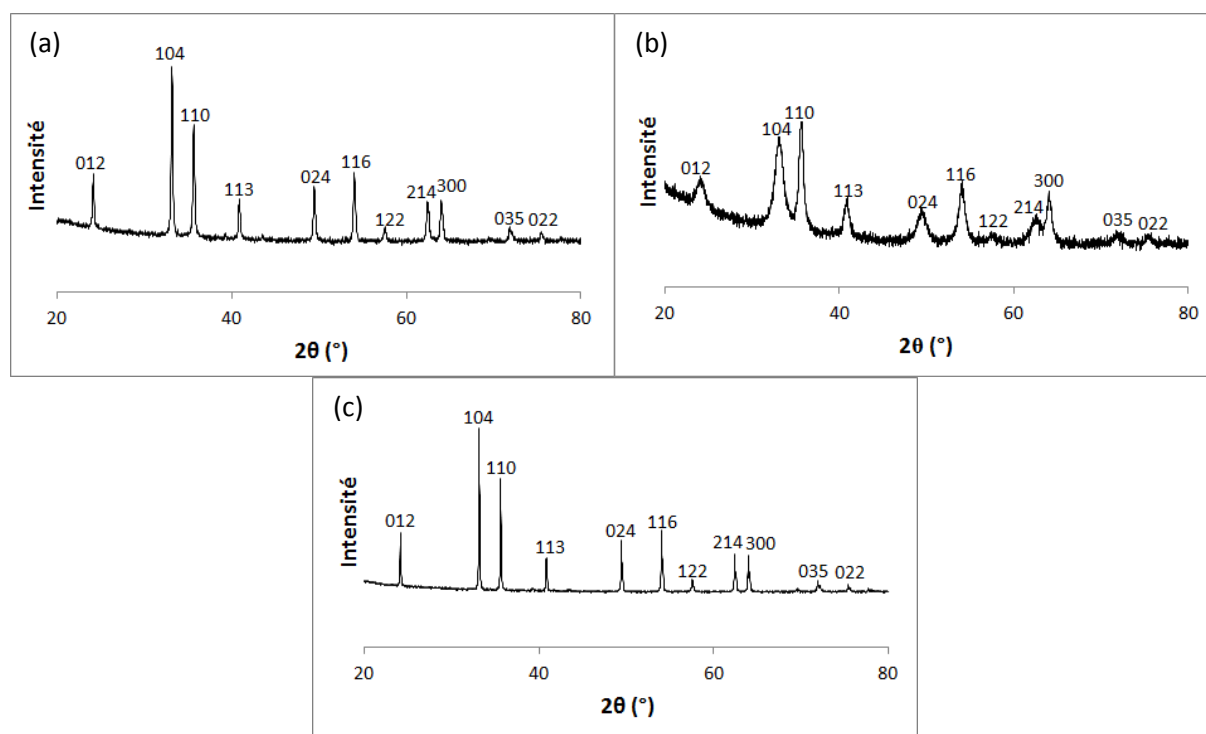


Figure 3.11 : Analyses par diffraction de rayons X des hématites commerciales.

(a) hématite 1, (b) hématite 2 et (c) hématite 3.

De l'ensemble des analyses effectuées sur les trois hématites commerciales, on peut conclure que les particules de ces trois produits sont constituées d'agglomérats, plus au moins gros, d'éléments de taille nanométrique. Cependant ces éléments nanométriques sont de forme différente : ceux de l'hématite 1 sont sphériques, ceux de l'hématite 2 sont allongés et ceux de l'hématite 3 sont irréguliers. De plus, ces hématites présentent des valeurs de surfaces spécifiques différentes. Elles sont respectivement de 25, 110 et 3 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. En outre, les analyses de la composition chimique ont montré que l'hématite 2 n'a pas subi une transformation complète. Ainsi en tenant compte de la morphologie des éléments nanométriques et des analyses de la composition chimique de ces hématites commerciales, nous ne retenons que l'hématite 1 comme base de comparaison dans cette étude.

3.2. Caractérisation des particules produites à l'aide du procédé

Un premier essai de synthèse de particules d'oxyde de fer a été réalisé à l'aide du procédé en voie sèche du LGC afin de définir la nature du produit sortant du pilote d'une part et celle du produit intermédiaire issu de la section de génération du solide d'autre part. A cet effet, après avoir présenté les conditions opératoires retenues, nous avons identifié et

caractérisé les produits sortant du procédé et du réacteur de génération du solide. Ces résultats ont été comparés à ceux du produit de référence retenu ou à ceux proposés dans la littérature.

3.2.1. Conditions opératoires

Les conditions opératoires fixées pour l'essai de synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer sont rassemblées dans le tableau 3.7.

T génération du solide (°C)	T calcination (°C)	Q _v air de fluidisation (m ³ .h ⁻¹) (*)	Q _v air de pulvérisation (m ³ .h ⁻¹) (**)	Q _m solution (kg.h ⁻¹)	Pourcentage massique solution (%)
200	490	40	1,6	0,3	66,7

Tableau 3.7 : Conditions opératoires d'un essai réalisé à l'aide du procédé à lit fluidisé (*) à 200 °C, (**) à 20 °C.

La température de la zone de génération du solide, mesurée par la sonde située 100 mm au-dessus du distributeur, a été fixée à une valeur de 200 °C. En effet, des essais préliminaires effectués à 50 et 80 °C ont conduit à une prise en masse du lit fluidisé (défluidisation humide). Ce phénomène, provoqué par une vitesse de séchage faible lorsque la température est basse, conduit à la présence d'une quantité non négligeable de nitrate humide à la surface des billes de verre. La nature collante de ce produit est à l'origine de l'agglomération des billes de verre ou de la prise en masse du lit. De plus, comme nous l'avons vu lors de la présentation des analyses thermiques du précurseur, il faut une température de réaction d'au moins 150 °C pour que les quatre premières étapes réactionnelles aient lieu dans la zone de génération du solide et que le four de calcination ne serve alors qu'à réaliser la dernière étape, plus lente.

La température de la zone de calcination, mesurée par la sonde située à la sortie du four, a été fixée à une valeur de 490 °C. Ce choix repose ici encore sur les analyses thermiques du précurseur puisque nous avons observé que la dernière étape réactionnelle est achevée à cette température.

Le débit de l'air de fluidisation est de 40 m³.h⁻¹ à une température de 200 °C. Il a été choisi de façon à ce que la vitesse superficielle de l'air de fluidisation soit :

- égale à 6,4 fois la vitesse minimale de fluidisation des billes de verre au niveau du distributeur (la surface effective du distributeur représente 50 % de la section de la colonne),
- égale à 1,6 fois cette vitesse minimale de fluidisation des billes de verre à une hauteur de 100 mm au-dessus du distributeur,

Notons que la vitesse minimale de fluidisation à une température de 200 °C a été calculée en utilisant l'équation 2.A.1 présentée dans l'annexe 2.A. Elle est de $0,84 \text{ m.s}^{-1}$.

Le débit de la solution a été pris égal à une valeur de $0,3 \text{ kg.h}^{-1}$.

Par ailleurs, le débit volumique de l'air de pulvérisation est de $1,6 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ à la température ambiante dans le but d'obtenir une bonne dispersion des fines gouttelettes de liquide au sein du lit fluidisé.

Enfin, le pourcentage massique du nitrate de fer nonahydraté dans la solution a été fixé à 66,7 %, soit 2 kg de nitrate de fer nonahydraté par kg d'eau, ce qui correspond à une concentration en précurseur de 95,7 % par rapport à celle à saturation à 20 °C.

La viscosité et la masse volumique réelle de la solution utilisée à 20 °C sont respectivement de $7,6 \text{ mPa.s}$ et de 1360 kg.m^{-3} . Ces propriétés ont été déterminées au Service Analyse et Procédés du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse en utilisant un rhéomètre (AR 2000 TA Instruments) et un densimètre liquide (DMA 38 Anton Paar).

L'expérience a été arrêtée après avoir pulvérisé 1,5 kg de solution, ce qui représente 5 heures pour la partie concernant la pulvérisation de la solution uniquement, c'est-à-dire hors phases de mise en régime thermique avec de l'eau et de nettoyage final à l'eau.

Notons que les produits intermédiaires issus du réacteur de génération du solide et ceux sortant du procédé ont été stockés respectivement dans un dessiccateur à la température ambiante et dans une étuve ventilée à 50 °C.

3.2.2. Identification du produit sortant du procédé et caractérisation de ses propriétés

Afin de définir la nature de la poudre formulée à l'aide du procédé, des particules récupérées en bas du filtre à manches métalliques ont été analysées, puis leurs propriétés ont été comparées avec celle de l'hématite de référence n°1.

3.2.2.1. Composition chimique

Le produit sortant du filtre et l'hématite de référence ont tout d'abord été analysés par spectroscopie infrarouge (figure 3.12).

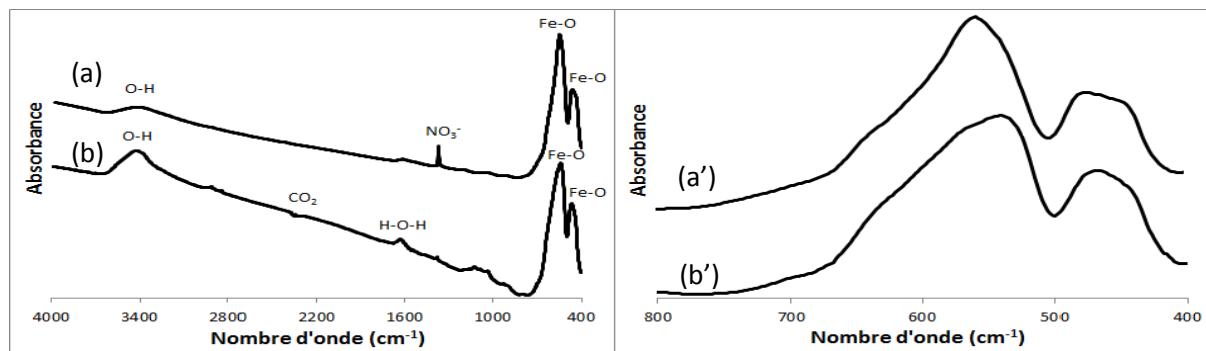


Figure 3.12 : Spectres infrarouge du produit sortant du filtre (a) et (a') et de l'hématite commerciale (b) et (b').

On observe sur le spectre du produit sortant du filtre deux bandes d'absorption intenses, caractéristiques des liaisons Fe-O de l'hématite. La bande à 472 cm⁻¹ correspond à une vibration de déformation et celle à 557 cm⁻¹ correspond à une vibration d'élongation (tableau 3.8). Le spectre de l'hématite de référence présente ces deux mêmes bandes, ainsi que d'autres attribuables à des impuretés, comme nous l'avons indiqué précédemment.

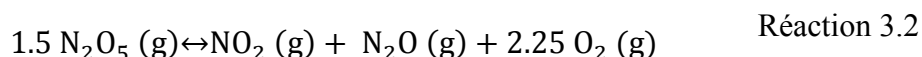
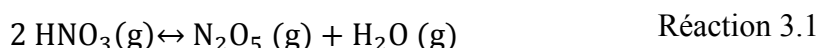
Produit		Liaison	Référence
Produit sortant du filtre (cm⁻¹)	Hématite commerciale (cm⁻¹)		
472 ⁽¹⁾	470 ⁽²⁾	Fe-O	⁽¹⁾ Fouda el al. (2012) ⁽²⁾ Andrade et al. (2009)
557 ⁽¹⁾	540 ⁽²⁾	Fe-O	⁽¹⁾ Fouda el al. (2012) ⁽²⁾ Andrade et al. (2009)
1384	-	NO₃⁻	Nyquist et Kagel (1997)
-	1632	H-O-H	Nyquist et Kagel (1997)
-	2364	CO₂	Kalsi (2004)
~ 3400	~ 3400	O-H	Nyquist et Kagel (1997)

Tableau 3.8 : Nombres d'onde associés aux différentes bandes observées au niveau des spectres infrarouge.

Le spectre infrarouge du produit sortant du filtre montre aussi des bandes attribuées aux liaisons du nitrate à 1384 cm^{-1} et de l'eau libre à 3400 cm^{-1} (tableau 3.8), mais semble contenir moins d'impureté que la référence.

Il convient de comprendre l'origine du petit pic à 1384 cm^{-1} attribuable au nitrate. On ne peut pas envisager qu'elle résulte de la décomposition incomplète du précurseur. En effet, nous constaterons dans le chapitre 4 que même en augmentant la température de calcination jusqu'à 550 °C , le pic à 1384 cm^{-1} est toujours présent sur les spectres. De plus, dans le chapitre 5 nous verrons au cours de l'étude de la décomposition du nitrate de fer nonahydraté qu'à des températures supérieures à 250 °C , nous n'avons aucune trace associée au nitrate et qu'à 500 °C l'analyse spectroscopique infrarouge ne montre que des pics caractéristiques de l'hématite.

Certains auteurs ont proposé que la transformation du nitrate de fer nonahydraté en hématite s'accompagne d'un dégagement de produits gazeux parmi lesquels l'acide nitrique, qui est alors entraîné par le gaz vecteur (Wieczorek – Ciurova et Kozak, 1999, Melnikov et al., 2014). En analysant les gaz présents pour différentes températures de réaction, Erri et al. (2004) ont suggéré que l'acide nitrique est transformé selon les deux réactions suivantes :



Les auteurs ont indiqué que les espèces gazeuses principales présentes au-dessus de 200 °C sont NO_2 , O_2 et N_2O , alors que les concentrations les plus élevées en N_2O_5 et HNO_3 sont observées à 170 °C et 140 °C . Comme dans notre procédé, le mélange gaz – particules quittant le réacteur de calcination à 490 °C est refroidi à 150 °C avant d'entrer dans le filtre à manches, afin de le protéger et d'éviter sa dégradation, on peut suggérer que de l'acide nitrique gazeux est formé de par la réversibilité des réactions, et se retrouve en contact avec les particules d'hématite dans le filtre. L'acide nitrique peut alors s'adsorber sur ces dernières.

Pour justifier cette hypothèse, nous avons analysé des échantillons d'hématite initialement exempte de nitrate, mis en contact avec des vapeurs d'acide nitrique.

Pour cela, nous avons tout d'abord traité l'hématite sortant du filtre à une température de 700 °C pendant une heure dans un four à moufle afin d'éliminer l'impureté associée au

nitrate. Puis, nous avons placé dans un même bocal deux flacons ouverts, le premier contenant 1 g de poudre d'hématite traitée à 700 °C et le deuxième 1 mL d'acide nitrique à 67 %. Le bocal a ensuite été fermé afin d'établir un meilleur contact entre les vapeurs d'acide nitrique et la poudre d'hématite, puis il a été placé dans une étuve sous deux conditions opératoires : à 27 °C pendant 4 jours et à 50 °C pendant 2 jours.

Les spectres infrarouge présentés sur la figure 3.13 permettent de constater que le spectre de l'hématite traitée à 700 °C ne présente aucune bande associée au nitrate. Cette bande réapparaît sur les spectres des produits traités à 700 °C puis mis en contact avec des vapeurs d'acide nitrique. De plus, l'intensité de la bande associée au nitrate augmente avec la température, ce qui peut être expliqué par une augmentation de la pression partielle de l'acide nitrique présent dans l'atmosphère gazeuse avec la température. En conclusion, l'hématite formée au cours de l'étape de calcination adsorbe les vapeurs d'acide nitrique formées en amont du filtre. Par ailleurs, ces résultats nous permettent d'ajouter que le traitement thermique de l'hématite dans un four à moufle à haute température pendant une faible durée permet d'éliminer cette impureté.

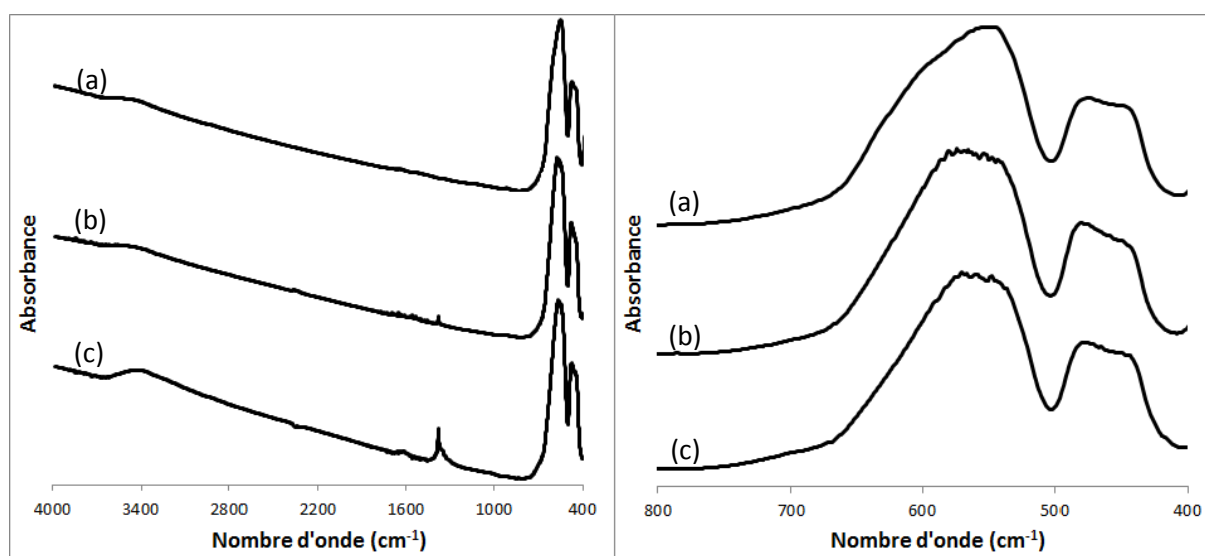


Figure 3.13 : Analyse par spectroscopie infrarouge de l'hématite en contact avec de l'acide nitrique. (a) hématite traitée à 700 °C, (b) hématite traitée puis mise en contact avec des vapeurs d'acide nitrique à 27 °C pendant 4 jours et (c) hématite traitée puis mise en contact avec des vapeurs d'acide nitrique à 50 °C pendant deux jours.

Pour compléter ces résultats concernant l'impureté de nitrate, nous avons effectué des analyses ATG du produit sortant du four de calcination, de l'hématite traitée à 700 °C et de

l'hématite traitée puis mise en contact avec les vapeurs d'acide nitrique à 50 °C (figure 3.14). Ces analyses nous permettent de constater que la perte de masse cumulée du produit sortant du four de calcination, de l'hématite traitée à 700 °C et de l'hématite traitée à 700 °C puis mise en contact avec les vapeurs d'acide nitrique à 50 °C est respectivement de 3,6, 0,3 et 4,0 %.

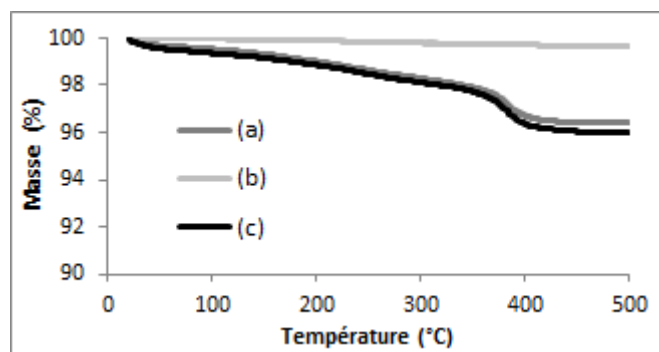


Figure 3.14 : Analyse ATG du produit sortant du four de calcination (a), de l'hématite traitée à 700 °C (b) et de l'hématite traitée puis mise en contact avec les vapeurs d'acide nitrique à 50 °C (c).

La perte de masse obtenue avec le produit sortant du four de calcination peut être attribuée à l'élimination d'eau et de nitrate adsorbés. Ces mêmes résultats sont observés avec l'hématite initialement exempte de nitrate puis mise en contact avec les vapeurs d'acide nitrique à 50 °C. Par contre, l'analyse thermique de l'hématite traitée à 700 °C montre une très faible perte de masse qui peut être attribuée à l'élimination de l'eau liée. Ces différents résultats permettent de confirmer que la présence du petit pic de nitrate sur le spectre infrarouge du produit sortant du filtre à manches résulte de l'adsorption d'acide nitrique sur l'hématite lors de la trempe du mélange gaz-particules entre le four de calcination et le filtre à manches. Ceci peut être résolu par un post-traitement thermique de la poudre.

Les deux poudres du produit sortant du filtre et de l'hématite de référence ont également été analysées par diffraction de rayons X (figure 3.15). Les diffractogrammes montrent des pics de diffraction fins et intenses d'indice de Miller 012, 104, 110, 113, 024, 116, 122, 214, 300, 035 et 022. Ces pics sont attribués à l'hématite (α -Fe₂O₃) (JCPDS 33-0664).

Le pic le plus intense des diffractogrammes (104), situé à 2θ égal à 33,2°, a été exploité afin de calculer la taille moyenne des cristallites constituant les particules (équation

2.2). Elle est de 46,8 nm pour l'hématite que nous avons produite et de 49,8 nm pour l'hématite de référence. Zhu et al. (2012) ont obtenu des cristallites d'une taille moyenne de 51,4 nm en utilisant une méthode de synthèse hydrothermale. Certains auteurs ont obtenu une taille moyenne des cristallites plus faible. Ainsi, Gurmen et Ebin (2010) ont produit des cristallites de taille comprise entre 18 et 33 nm en utilisant un procédé de spray pyrolyse par pulvérisation ultrasonique. Housaindokht et Pour (2011), quant à eux, ont obtenu des cristallites d'une taille variant entre 13,2 et 38,3 nm par une méthode de synthèse en microémulsion. Le contrôle de la taille de ces cristallites a été effectué en utilisant trois types de tensioactifs : le dodécylsulfate de sodium, le triton X-100 et le dodécylbenzène sulfonate de sodium.

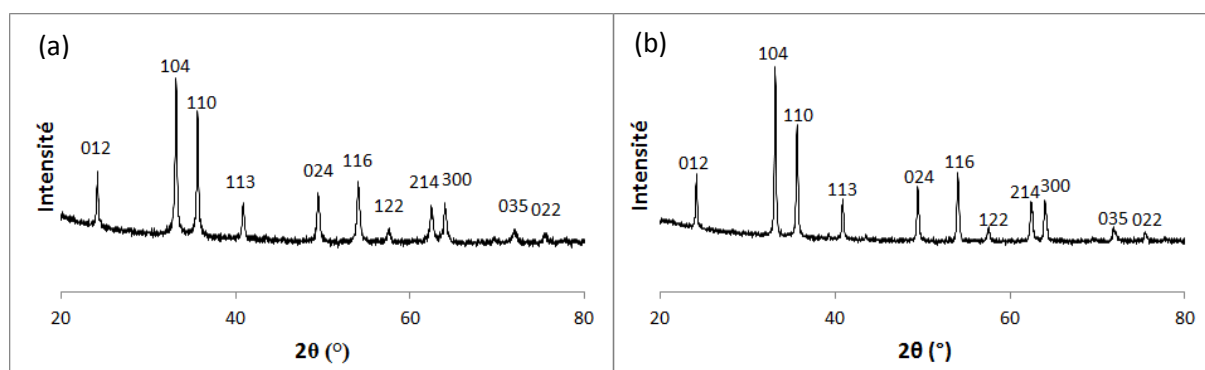


Figure 3.15 : Diffractogrammes du produit sortant du filtre (a) et de l'hématite de référence (b).

Dans le but d'obtenir plus de précisions sur la stœchiométrie dans la structure cristalline, une analyse des deux produits a été effectuée par spectroscopie à dispersion d'énergie, EDX (figure 3.16). Cette analyse permet d'évaluer les pourcentages atomiques du fer et de l'oxygène et de les comparer avec les valeurs attendues (tableau 3.9). Nous constatons que les pourcentages obtenus pour notre produit sont très proches de ceux de l'hématite commerciale, ainsi que des valeurs théoriques. Par ailleurs, ces analyses sont reproductibles et ceci est montré dans l'annexe 3.B.

Les différentes analyses du produit final obtenu par le procédé en voie sèche à lit fluidisé permettent d'avancer que nous avons formé de l'oxyde de fer appelé hématite (α - Fe_2O_3).

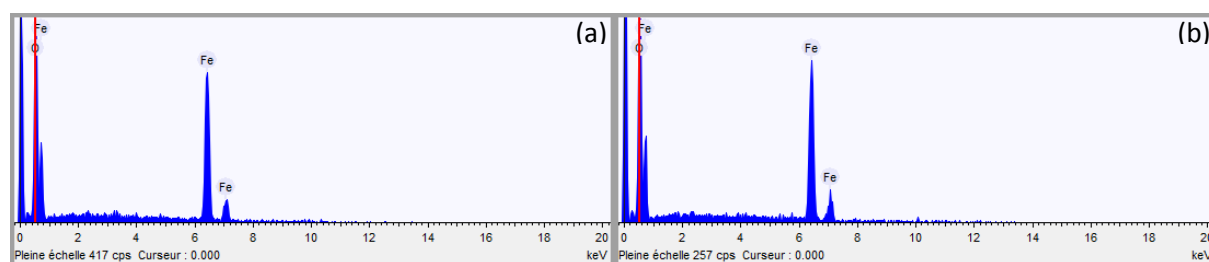


Figure 3.16 : Analyses par spectroscopie à dispersion d'énergie du produit sortant du filtre (a) et de l'hématite commerciale (b).

Elément	Produit sortant du filtre	Hématite commerciale	Valeurs théorique
Oxygène (%)	$29,7 \pm 0,2$	$30,5 \pm 0,7$	30
Fer (%)	$70,3 \pm 0,2$	$69,5 \pm 0,7$	70

Tableau 3.9 : Pourcentages massiques en fer et en oxygène dans le produit sortant du filtre et dans l'hématite commerciale.

3.2.2.2. Taille et morphologie des particules

Nous présentons sur la figure 3.17 la distribution granulométrique des particules sortant du filtre et nous rappelons celle de l'hématite commerciale déjà montrée précédemment. L'analyse granulométrique des particules sortant du filtre est répétable et ceci est confirmé dans l'annexe 3.C.

La distribution granulométrique des particules sortant du filtre est monomodale et resserrée. La taille des particules est comprise entre 0,2 et 2,1 μm avec un diamètre moyen (d_{50}) de 0,5 μm . Nous avons précisé précédemment que la distribution de taille des particules de l'hématite commerciale est multimodale et très large, avec une taille des particules comprise entre 0,2 et 251,8 μm et un diamètre moyen de $4,7 \pm 0,5 \mu\text{m}$. Chin et al. (2014) ont produit, à l'aide d'un procédé en voie liquide, des particules dont la distribution de taille était également multimodale et s'étalait entre 0,6 et 450 μm . Selon ces auteurs, la présence de grosses particules constituées d'agglomérats de nanoparticules de 60 à 140 nm peut être attribuée à la méthode de synthèse employée, qui fait intervenir, en dehors de l'étape de génération du solide, des étapes de séchage en four et de broyage, qui ne permettent pas d'individualiser les nanoparticules.

D'autres auteurs se sont intéressés à la taille et à la forme des particules élémentaires d'hématite formées. Khan et al. (2011) et Cuong et al. (2012) ont obtenu, respectivement par

une méthode de synthèse hydrothermale et par co-précipitation, des particules élémentaires de forme irrégulière et agglomérées entre elles. Khan et al. (2011) ont noté que la taille des particules élémentaires, déterminée par MEB, est comprise entre 150 et 300 nm. Quant à Cuong et al. (2012), ils ont noté que la taille moyenne des particules élémentaires, déterminée par microscope électronique à transmission, est de 150 nm. Ozcelik et Ergun (2015) ont obtenu, par un procédé de spray pyrolyse, des particules d'hématite sphériques de taille, déterminée par MEB, comprise entre 1,16 et 350 μm . Ces particules sont formées d'agglomérats de particules élémentaires de taille comprise entre 70 et 320 nm. La taille de ces particules élémentaires dépend des conditions opératoires comme la température de calcination. Tan et al. (2014) ont également obtenu par précipitation des particules élémentaires monodisperses. L'observation au MEB de ces particules élémentaires montre qu'elles ont deux morphologies différentes : sphérique (diamètre 50-80 nm) et ellipsoïdale (diamètre de 50-80 nm et longueur de 250-300 nm). Les différentes morphologies obtenues dépendent des conditions de synthèse comme la quantité de catalyseur utilisé (acide ascorbique).

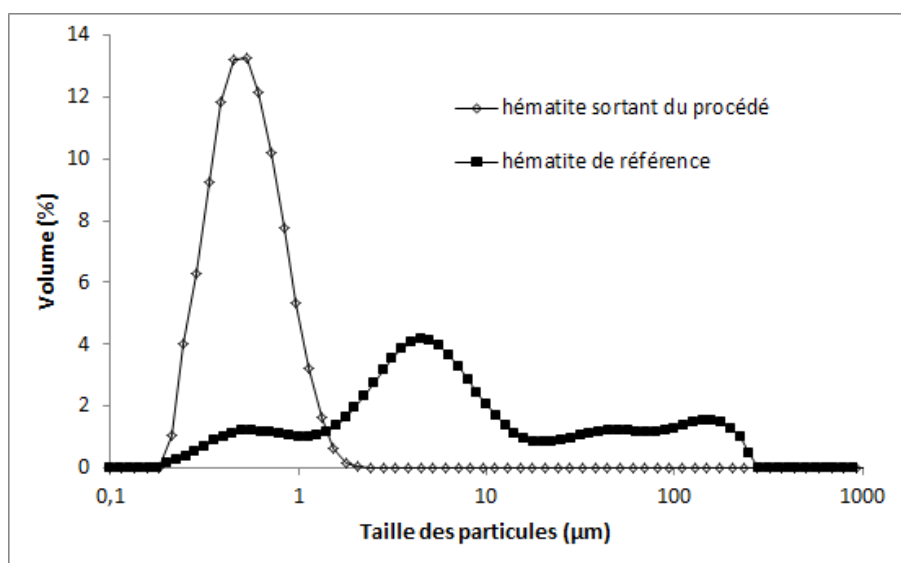


Figure 3.17 : Analyses granulométriques des deux hématites.

Pour ce qui est de notre produit, des photos MEB regroupées dans la figure 3.18 montrent que les particules sont constituées de grains élémentaires de taille nanométrique et de forme sphéroïdale comme celles de l'hématite de référence n°1. Néanmoins, ces grains sont nettement moins agglomérés dans le cas de notre produit que ceux de l'hématite de référence. Autrement dit, les nanoparticules formées ont une plus faible tendance à l'agglomération, sous l'effet des forces de surface interparticulaires, que celles de l'hématite

de référence. Ceci explique la forme monomodale de la distribution granulométrique et la faible taille moyenne des particules issues du procédé en voie sèche du LGC (figure 3.17).

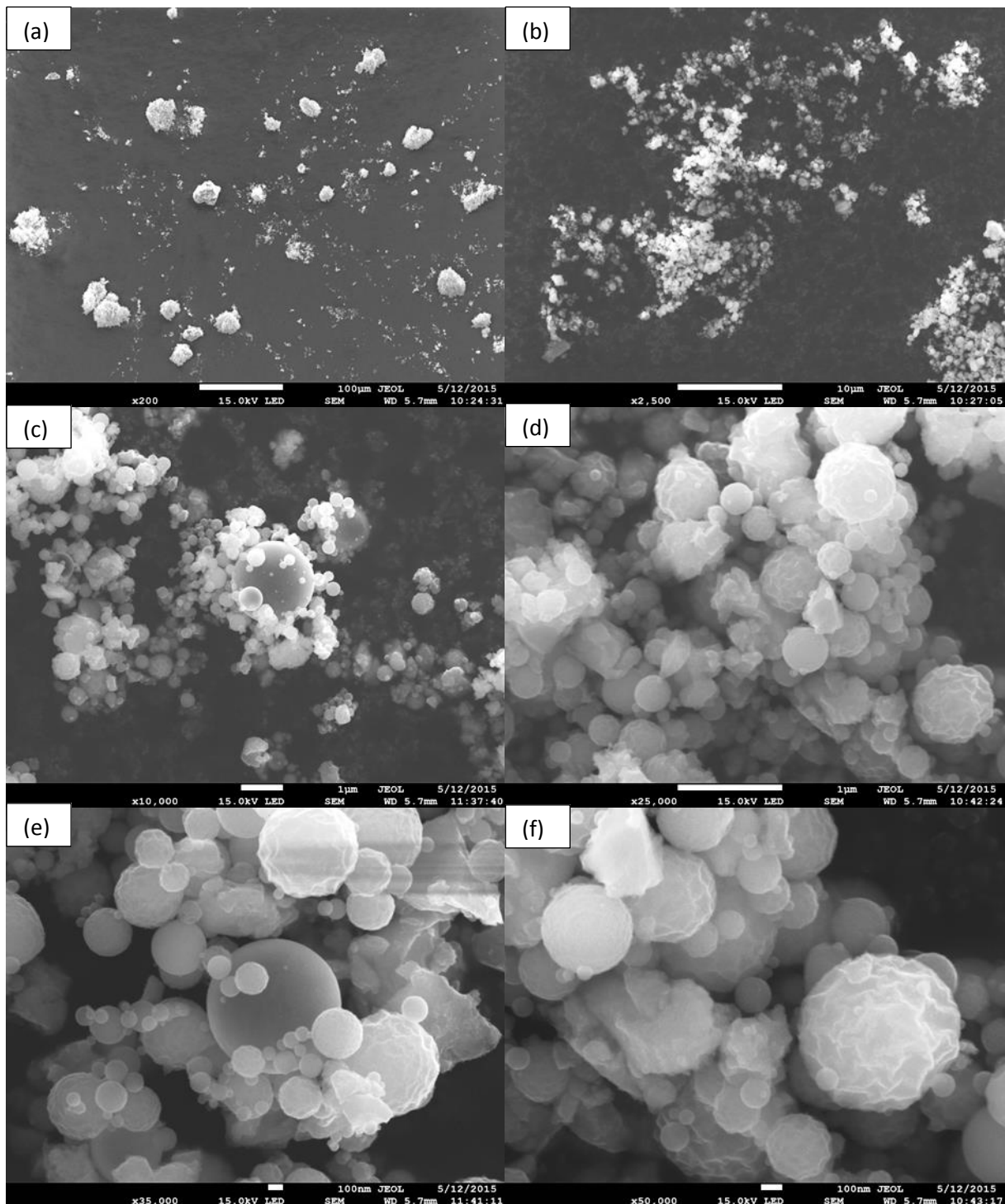


Figure 3.18 : Photos MEB de l'hématite sortant du filtre.

Agrandissements : (a) * 200, (b) * 2500, (c) * 10000, (d) * 25000, (e) * 35000
et (f) * 50000.

Par le procédé du LGC, il est possible de contrôler les phénomènes d'agglomération, ce qui est intéressant pour des applications nécessitant ce type de particules comme pour un

usage médical ou cosmétique. A titre d'exemple, des travaux entrepris sur l'utilisation de particules nanométriques dans les produits solaires (Truffault et al., 2010) ont montré que :

- les filtres UV organiques peuvent être allergisants, photo-instables et photo-réactifs. On leur préfère donc des filtres UV inorganiques comme les oxydes de zinc ou de titane.
- la taille nanométrique est intéressante sur le plan esthétique car une crème contenant des particules de taille micronique laisse des traces blanches à l'application, alors que des nanoparticules augmentent la transparence dans le visible.
- l'efficacité d'atténuation de la lumière dans l'UV est accrue par une diminution de la taille des particules.
- les oxydes de zinc et de titane sont photo-réactifs, d'où l'intérêt porté à l'hématite qui possède un fort potentiel comme filtre UV ainsi qu'une activité photocatalytique négligeable et une toxicité moins importante par rapport au TiO_2 et au ZnO .

Par ailleurs, nous avons comparé la distribution de taille des grains élémentaires de notre produit avec celle de l'hématite de référence. A cet effet, nous avons pris de nombreuses photos MEB des deux poudres à de forts agrandissements (*100 000 et *200 000) et en traitant les photos, nous avons déterminé la distribution de taille des grains élémentaires sur une base de 1000 grains. Ce nombre n'est sans doute pas suffisant pour avoir un résultat précis, mais il permet d'avoir un ordre de grandeur de la distribution de taille des éléments.

La figure 3.19 présente la fréquence en nombre de la taille des grains élémentaires des deux produits. Elle montre que notre produit présente une distribution de taille des grains élémentaires large, la majorité des particules ayant toutefois une taille inférieure à 100 nm. L'hématite commerciale présente une distribution de taille plus resserrée et une très faible population de taille supérieure à 100 nm. Par ailleurs, ces résultats montrent que la taille de nos particules déterminée par cette méthode est différente de celle des cristallites déterminées à partir des analyses aux rayons X (46,8 nm). En effet, certains grains élémentaires peuvent être formés de plusieurs cristallites agglomérées entre elles comme on peut le voir sur la figure 3.18-(f). Cette remarque sera reprise lors de l'étude sur le produit sortant de l'étape de génération en lit fluidisé. Par contre, la taille des particules élémentaires de l'hématite commerciale déterminée par cette méthode est du même ordre de grandeur que la valeur moyenne obtenue ci-dessus par traitement des résultats des analyses aux rayons X (49,8 nm) ou que la taille des éléments déterminée à partir de la porosité et en appliquant l'équation

2.E.3, dans le paragraphe 3.1.2.2 de ce chapitre (49,3 nm). Elle est aussi du même ordre de grandeur que la gamme de taille annoncée par le fournisseur (20-60 nm). On peut donc conclure que les éléments constituant les agglomérats de l'hématite de référence sont des cristallites, alors que certains éléments de notre produit peuvent être constitués de plusieurs cristallites.

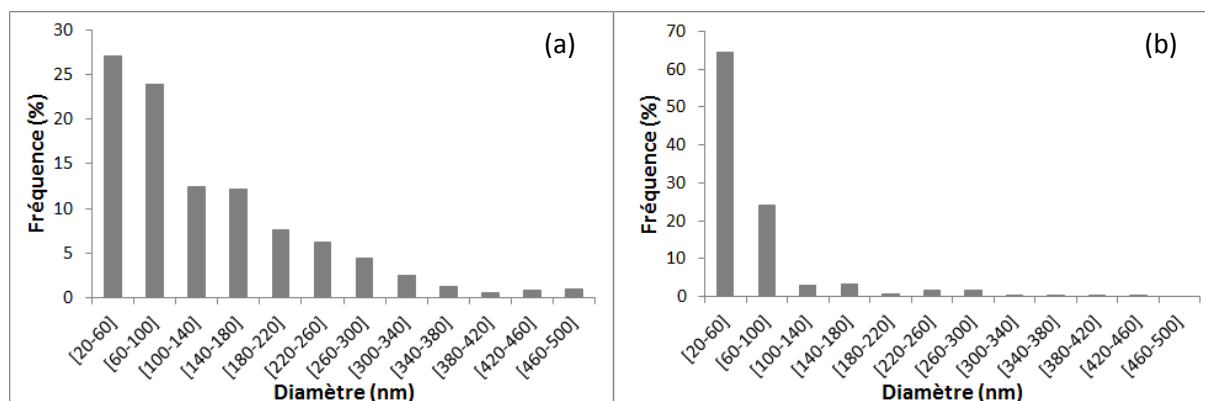


Figure 3.19 : Distributions de taille du produit sortant du filtre (a) et de l'hématite commerciale (b).

Housaindokht et Pour (2011) ont également déterminé la distribution de taille de leurs particules élémentaires qui ont été obtenues par une méthode de synthèse en microémulsion. Ces auteurs ont montré une distribution de taille plus resserrée que celle de notre produit. Elle varie entre 5 et 30 nm en utilisant le dodécylsulfate de sodium et le triton X-100 comme tensioactifs et entre 5 et 25 nm en utilisant et le dodécylbenzène sulfonate de sodium. Cependant, cette méthode de synthèse par microémulsion est longue car elle met en jeu plusieurs étapes, et les grains élémentaires sont agglomérés sous forme de particules, l'agglomération s'effectuant à l'intérieur des gouttes de la microémulsion.

3.2.2.3. Propriétés de surface

Mesure de la masse volumique réelle

L'analyse par pycnomètre à hélium du produit sortant du filtre a permis de calculer sa masse volumique réelle qui est de 4499 kg.m^{-3} . Elle est légèrement inférieure à celle déterminée pour l'hématite commerciale (4865 kg.m^{-3}). Ceci est sans doute dû à la présence de pores fermés dans les particules que nous avons produites.

Analyse par BET

La courbe d'isotherme d'adsorption-désorption de l'hématite produite à l'aide du procédé en voie sèche du LGC est présentée sur la figure 3.20 où nous rappelons celle du produit de référence. Les deux isothermes sont de type 3, caractéristique d'un produit cristallin de faible surface spécifique.

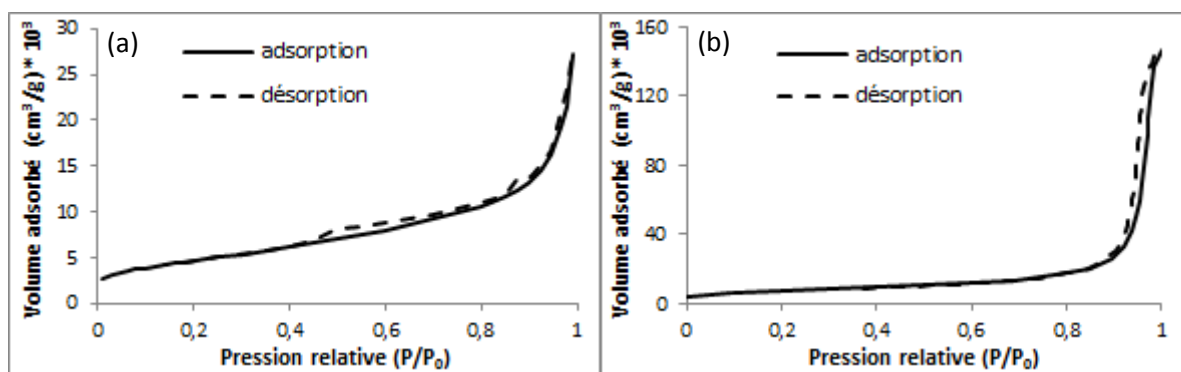


Figure 3.20 : Analyses BET du produit sortant du procédé (a) et de l'hématite commerciale (b).

L'exploitation de la courbe d'isotherme d'adsorption a conduit à une valeur de la surface spécifique de notre produit égale à $24 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Rappelons que pour ce qui est de l'hématite commerciale, la surface spécifique est de $25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

La surface spécifique de nos nanoparticules est comparée avec celles obtenues par différentes méthodes de synthèse conventionnelles dans le tableau 3.10. Nous remarquons qu'en dehors des méthodes d'auto-combustion et de sol-gel, elle est située dans la fourchette moyenne des valeurs de surfaces spécifiques.

A partir de l'isotherme de désorption et de la méthode BJH (Barret-Joyner Halenda), ont été évalués le profil de distribution de taille des pores (figure 3.21), le volume total des pores et la porosité interne (tableau 3.11). Les résultats concernant l'hématite de référence, détaillée précédemment, sont également rapportés pour faciliter la comparaison.

L'analyse des résultats permet de conclure que notre produit est constitué d'agglomérats de cristallites de faible porosité interne ($\chi = 0,15$). L'espace interstitiel entre les cristallites est caractérisé par un réseau de capillaires (pores) de taille comprise entre 1,8 et 167,3 nm, avec un diamètre moyen de 6,5 nm (figure 3.21).

Méthode de synthèse	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Références
Microémulsion	27,6-76,5	Housaindokht et Pour (2011)
Sol-gel	99-117,5	Pawar et Khajone (2012)
Biosynthèse	22,5	Ahmmad et al. (2013)
Auto-combustion	5,4-7,6	Chin et al. (2014)
Co-précipitation	15	Cuong et al. (2014)
Hydrothermal	25	Khalil et al. (2014)
Procédé voie sèche LGC	24	nos résultats

Tableau 3.10 : Surface spécifique des nanoparticules d'hématite obtenues par différentes méthodes de synthèse de nanoparticules d'hématite.

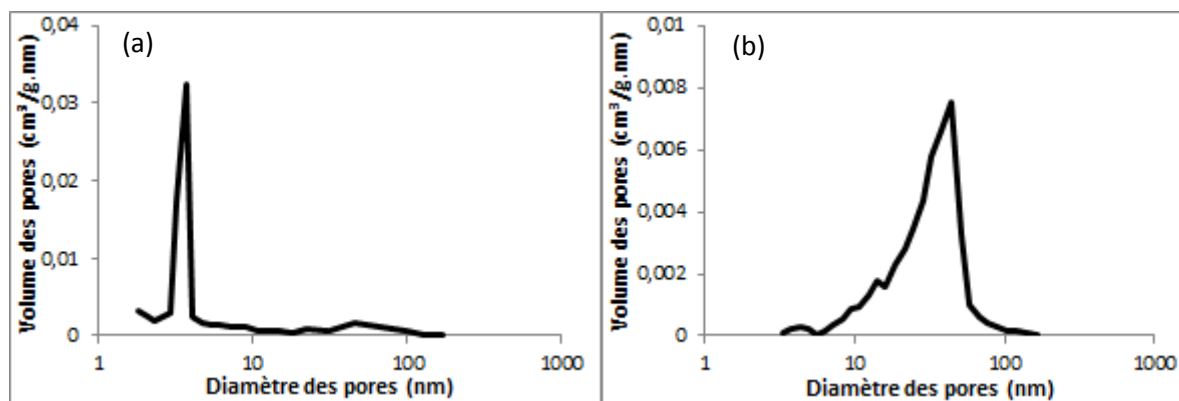


Figure 3.21 : Analyse BJH (désorption) du produit sortant du filtre (a) et de l'hématite commerciale (b).

	Volume total des pores ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Porosité interne (-)	Taille des particules élémentaires (nm)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Notre produit	0,04	0,15	47,2	24
Référence	0,22	0,52	49,3	25

Tableau 3.11 : Propriétés de notre produit et de l'hématite de référence

De plus, nous avons calculé le diamètre moyen, d_p , des particules élémentaires issues du procédé tout en tenant compte de cette porosité interne. La faible porosité de nos particules suggère qu'elles peuvent être considérées comme un milieu granulaire consolidé. Nous ne pouvons donc pas calculer le diamètre des particules élémentaires à l'aide de l'équation 2.E.3 utilisée pour l'hématite de référence. C'est pourquoi nous avons tenu compte de la porosité par le biais de la relation :

$$d_p = \frac{6 (1 - \chi)}{S_{BET} \rho_p} \quad \text{Equation 3.2}$$

Ce diamètre moyen vaut 47,2 nm et il est comparable à celui des cristallites d'hématite calculé précédemment à partir des résultats de l'analyse du produit aux rayons X (46,8 nm). En outre, l'espace poreux interstitiel est caractérisé par un diamètre hydraulique de 5,6 nm, calculé par l'équation :

$$d_h = \frac{4}{6} \frac{\chi}{1 - \chi} d_p \quad \text{Equation 3.3}$$

Notons que cette valeur est comparable à celle du diamètre moyen des pores (6,5 nm).

L'hématite de référence est également mésoporeuse, avec une distribution de taille des pores comprise entre 3,3 et 163,2 nm. Elle présente un diamètre moyen de pores (42,1 nm) et un volume total des pores ($0,22 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) beaucoup plus élevés que notre produit. La porosité interne de la référence est de 0,52. Ceci montre que ce produit de référence est constitué d'agglomérats de cristallites moins compacts que le produit issu du procédé. Il est donc plus poreux que notre produit. De plus, le diamètre moyen des particules élémentaires de l'hématite commerciale est de 49,3 nm.

Ces résultats montrent que le procédé d'élaboration en lit fluidisé, en imposant des contraintes de cisaillement importantes sur les agglomérats de nanoparticules, conduit à la formation de particules solides de forme sphérique constituées de cristallites liées entre elles par des forces de liaison. Par ailleurs, le rapprochement de ces particules élémentaires sous l'effet des contraintes externes conduit à la formation d'agglomérats plus rigides et plus ordonnés que ceux obtenus par les procédés classiques.

Par ailleurs, la taille moyenne des pores du produit sortant du procédé est inférieure à celle obtenue par Housaindokht et Pour (2011) en utilisant une méthode de synthèse par microémulsion. Ces auteurs ont montré que le diamètre moyen des pores de leurs particules varie, selon les conditions opératoires, entre 7,1 et 29,1 nm avec un volume total des pores compris entre $0,16$ à $0,21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Cependant, Ahmmad et al. (2013), en utilisant une méthode de biosynthèse, ont relevé un diamètre de pores plus faible que le nôtre. Il est compris entre 3 et 15 nm, avec un volume total des pores de $0,03 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

3.2.2.4. Synthèse des résultats

L'ensemble des analyses de la composition chimique montre que le produit issu du procédé en voie sèche du LGC est l'oxyde de fer appelé hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Ceci est également confirmé en comparant ce produit avec celui de l'hématite de référence.

Les particules formées présentent une distribution granulométrique plus resserrée que l'hématite commerciale. Elles sont constituées de particules individualisées ou peu agglomérées entre elles. Au contraire, les particules de l'hématite de référence sont de gros agglomérats constitués de grains élémentaires nanométriques dont la taille est équivalente à celle des cristallites de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et dont la porosité est de 0,52, c'est-à-dire proche de celle d'un lit fixe non tassé (0,6). On peut donc considérer les particules de l'hématite de référence comme un milieu granulaire aéré, où les cristallites sont liées par des forces de liaison sans lien matériel (Van der Waals, ...) ou par des ponts solides formés au moment du séchage du produit synthétisé. A l'opposé, la porosité du produit que nous avons élaboré est beaucoup plus faible (0,15) que celle du produit commercial. Ce phénomène peut être expliqué par la formation de liaisons entre cristallites dans un milieu sous contrainte. En effet, les contraintes mécaniques et thermiques exercées par le lit fluidisé sur la solution de précurseur lors de la formation de la phase solide peuvent conduire à un rapprochement (compactage) du milieu et à la formation d'une phase solide plus compacte. Ainsi, une particule peut être considérée comme un milieu granulaire consolidé dont le réseau de pores est l'espace entre les grains.

3.2.3. Identification du produit sortant du réacteur de génération du solide et caractérisation de ses propriétés

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés au produit formé au niveau du réacteur de génération du solide. Compte tenu de la configuration du réacteur, des prélèvements de particules ne pouvant être effectués dans le lit fluidisé pendant l'expérience, nous avons analysé le produit récupéré en bas du cyclone et ce sont les résultats de ses analyses qui sont essentiellement présentés ci-après. De plus, à la fin de l'expérience, une fois l'installation arrêtée, des billes de verre ont été prises dans le réacteur et de la poudre collée sur celle-ci a été prélevée puis analysée par spectroscopie infrarouge pour contrôler que les particules sortant en bas du cyclone sont de même nature que celles formées dans le lit fluidisé. Enfin, la surface d'une de ces billes a été analysée par microscopie électronique à balayage afin d'observer les particules formées pendant l'étape de génération du solide.

3.2.3.1. Composition chimique

Nous nous sommes appuyés sur plusieurs techniques d'analyses pour définir la composition chimique du produit récupéré au cyclone (spectroscopie infrarouge, diffraction de rayons X et spectroscopie Raman).

La figure 3.22 présente les spectres infrarouge du nitrate de fer nonahydraté, du produit récupéré par le cyclone et de l'hématite de référence. Par ailleurs, le tableau 3.12 rassemble les nombres d'onde associés aux différentes bandes observées sur ces spectres.

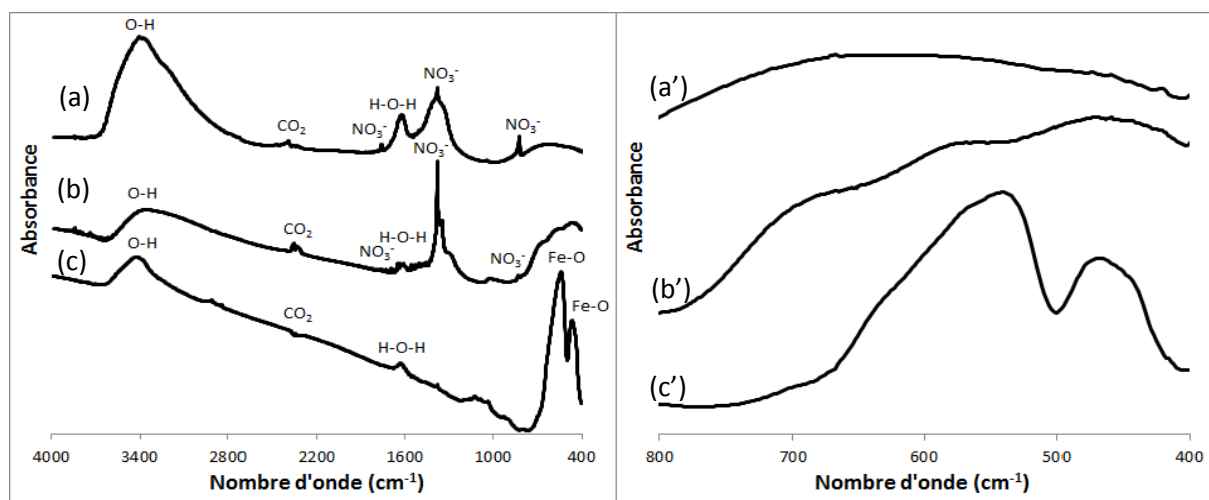


Figure 3.22 : Spectres infrarouge du nitrate de fer nonahydraté (a) et (a'), du produit sortant du cyclone (b) et (b') et de l'hématite de référence (c) et (c').

Dans la zone 4000-800 cm⁻¹, on observe sur le spectre du produit récupéré par le cyclone des bandes qui sont la signature spectrale de vibration d'élongation OH, du CO₂ présent dans l'air, de vibration de déformation H-O-H et du nitrate. De plus, la bande associée au nitrate à 1384 cm⁻¹ est moins large que celle sur le spectre du nitrate de fer nonahydraté. De plus, la bande associée au nitrate à 1356 cm⁻¹ n'est pas présente sur le spectre du nitrate de fer nonahydraté. Le précurseur a donc été transformé, avec une perte de nitrate.

Dans la zone 800-400 cm⁻¹, le spectre du produit récupéré présente trois bandes respectivement autour de 700, 570 et 460 cm⁻¹. En revanche, elles ne ressemblent pas aux bandes caractéristiques de l'hématite.

L'analyse par diffraction de rayons X du produit sortant du réacteur de génération du solide va dans ce sens (figure 3.23). En effet, le diffractogramme de notre produit montre la présence de deux pics à des angles de 34,7° et 62,4°, qui ne correspondent pas à ceux de

l'hématite de référence. De même, on n'observe pas de pics aux mêmes nombres d'onde sur le spectre Raman de notre produit et sur celui de l'hématite de référence (figure 3.24).

En conséquence, le produit sortant du réacteur de génération du solide n'est ni le nitrate de fer nonahydraté, ni l'hématite. Nous allons le caractériser ci-après.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)			Liaison	Référence
Nitrate de fer nonahydraté	Produit du cyclone	Hématite de référence		
-	~460	-	-	-
-	-	470	Fe-O	Andrade et al. (2009)
-	-	540	Fe-O	Andrade et al. (2009)
-	~570	-	-	-
-	~700	-	-	-
825	825	-	NO ₃ -	Nyquist et Kagel (1997)
-	1356	-	NO ₃ -	Nyquist et Kagel (1997)
1384	1384	-	NO ₃ -	Nyquist et Kagel (1997)
1764	-	-	NO ₃ -	Socrates (2001)
1623	1635	1632	H-O-H	Nyquist et Kagel (1997)
2360	2360	2364	CO ₂	Kalsi (2004)
3414	~3400	~3400	O-H	Nyquist et Kagel (1997)

Tableau 3.12 : Nombres d'onde associés aux différentes bandes observées au niveau des spectres du nitrate de fer nonahydraté, du produit récupéré au cyclone et de l'hématite de référence.

Plusieurs auteurs ont étudié la décomposition du nitrate de fer nonahydraté en hématite par ATG-ATD (Keely et Maynor, 1963, Gadalla et Yu, 1990, Elmasry et al., 1998, Wieczorek-Ciurawa et Kozak, 1999, Erri et al., 2004, Melnikov et al., 2014). De même que nous l'avons constaté lors de l'analyse thermique de notre précurseur, ils ont relevé la formation d'un produit intermédiaire à une température un peu inférieure à 200 °C, mais ils ne sont pas tous du même avis quant à sa nature. Les produits proposés par les auteurs sont le FeOOH, le Fe(OH)₃ et le Fe₂O₃, 3H₂O. Il existe trois types d'hydroxyde de fer de formule FeOOH, dont la déshydratation permet d'obtenir l'hématite : la goethite (α-FeOOH), la lépidocrocite (γ-FeOOH) et la ferroxhyte (δ-FeOOH) (Cornell et Schwertmann, 2003).

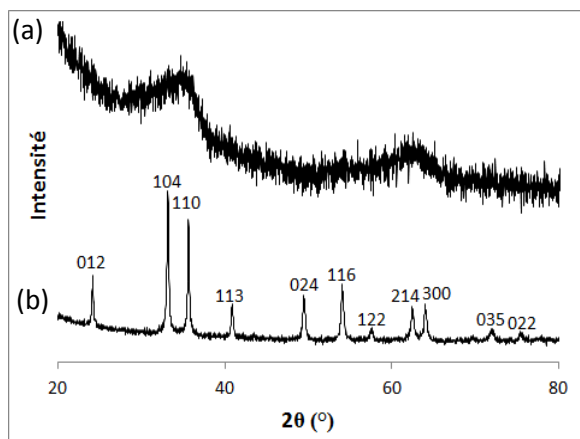


Figure 3.23 : Diffractogrammes du produit récupéré au cyclone (a) et de l'hématite de référence (b).

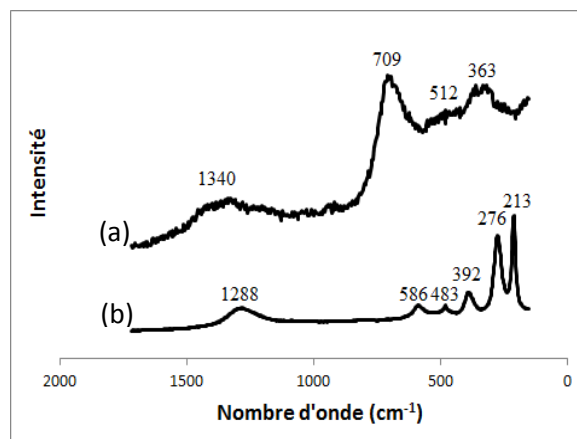


Figure 3.24 : Spectres Raman du produit récupéré au cyclone (a) et de l'hématite de référence (b).

Dans aucune des références citées ci-dessus, les auteurs justifient le produit intermédiaire proposé en analysant celui-ci par spectroscopie infrarouge, diffraction aux rayons X ou spectroscopie Raman.

Nous n'avons pas trouvé dans la bibliographie de spectre infrarouge du $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Nous comparons donc dans la figure 3.25 le spectre de la poudre récupérée par le cyclone et ceux de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et des différentes formes de FeOOH . Les nombres d'onde des bandes sont répertoriés dans le tableau 3.13. Sur la partie entre 800 et 400 cm^{-1} du spectre obtenu avec notre poudre, on note trois bandes caractéristiques autour de 460 , 570 et 700 cm^{-1} . Or ces trois bandes ne sont présentes simultanément sur aucun des spectres (b) à (e). On peut donc conclure que le produit formé dans la zone de génération du procédé n'est ni $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ni FeOOH .

Ces deux produits font partie de la famille des oxyhydroxydes de fer. Il existe un autre type d'oxyhydroxyde de fer dont la déshydratation permet d'obtenir l'hématite. Il s'agit de la ferrihydrite (Cornell et Schwertmann, 2003).

Les données sur la ferrihydrite sont très contradictoires à cause de son faible degré de cristallinité qui la rend difficile à caractériser. Ainsi, sa formule chimique et sa structure cristalline sont encore ambiguës. Elle est classée selon le nombre de pics observés sur le diffractogramme de rayons X. Elle peut présenter 2, 4, 5, 6 ou 7 pics (Eggleton et Fitzpatrick, 1988, Russell, 1979, Janney et al., 2000, Jansen et al., 2002, Schwertmann et al., 2004). On trouve majoritairement dans la littérature des spectres à 2 pics (2-line) et à 6 pics (6-line).

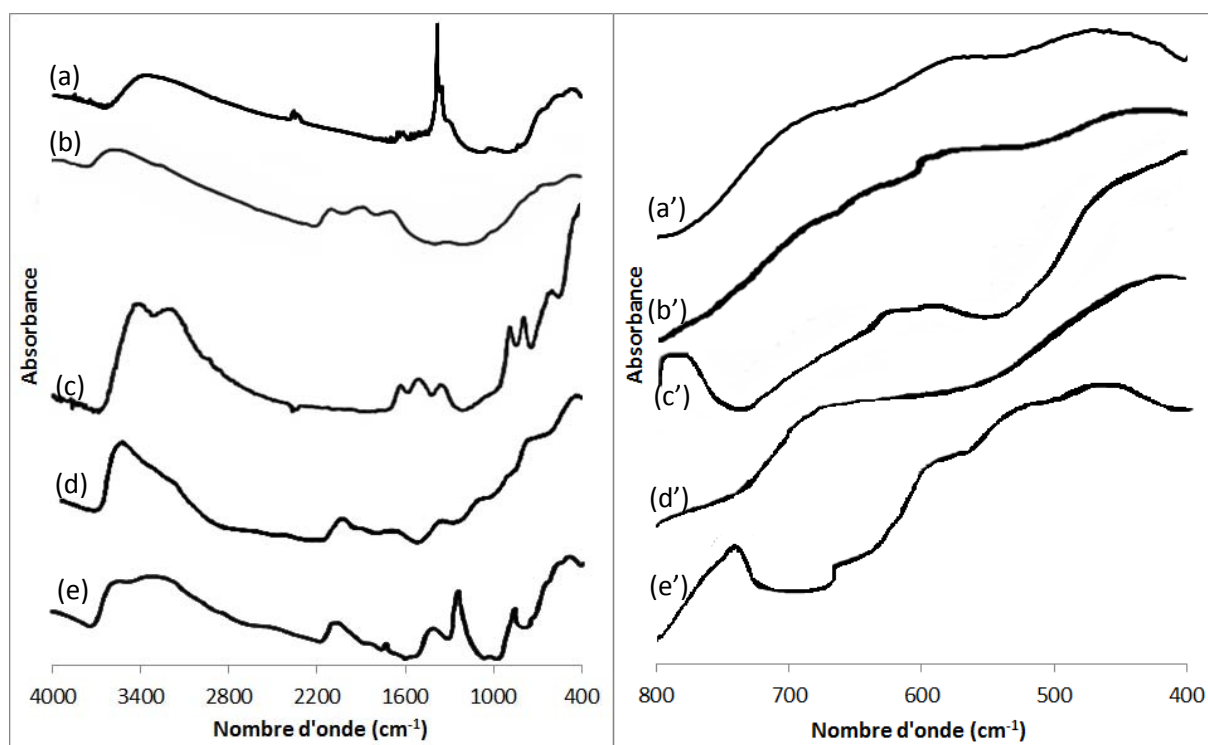


Figure 3.25 : Spectres infrarouge du produit du cyclone (a) et (a'), du $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (b) et (b') (Lumme et Tummavuori, 1973) et des différentes formes du FeOOH : goéthite (c) et (c') (Fan et al., 2006), ferroxhyte (d) et (d') (Carlson et Schwertmann, 1980) et lépidocrocite (e) et (e') (Gust, 1991).

Produit	Nombres d'onde (cm^{-1})	Référence
Produit du cyclone	457, 560, 700, 1635, 3400	-
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	425, 1330, 1465, 1620, 2900, 3360	Lumme et Tummavuori (1973)
Goéthite ($\alpha\text{-FeOOH}$)	428, 611, 796, 892, 1344, 1502, 1624, 3195, 3411	Fan et al. (2006)
Ferroxyhite ($\delta\text{-FeOOH}$)	430, 670, 790, 910, 1115, 2900	Carlson et Schwertmann (1980)
Lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$)	480, 760, 1030, 1170, 1640, 3120, 3420	Gust (1991)

Tableau 3.13 : Nombres d'onde associés aux différentes bandes observées au niveau des spectres du produit du cyclone, du $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et des différentes formes du FeOOH .

Généralement, les auteurs attribuent à la ferrihydrite une formule chimique du type $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Cette formule est écrite de manière différente selon le modèle de structure cristalline proposé. On la trouve sous la forme $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$;

$\text{Fe}_5(\text{O}_4\text{H}_3)_3$ ou FeOOH , $0,4\text{H}_2\text{O}$ (Russell, 1979, Zhao et al., 1994b, Jambor et Dutrizac, 1998, Jansen et al., 2002, Cornell et Schwertmann, 2003, Ristić et al., 2007, Liu et al., 2009). D'autres formules chimiques ont été attribuées à la ferrihydrite selon le protocole de synthèse suivi, les conditions opératoires (telles que la concentration en précurseur et le pH de la solution) et le modèle de structure cristalline proposé (tableau 3.14). La différence entre ces formules résulte du nombre de groupements OH ou de molécules d' H_2O .

Composé	Formule chimique	Référence
Ferrihydrite 2-line	$\text{Fe}_4(\text{O},\text{OH},\text{H}_2\text{O})_{12}$	Eggleton et Fitzpatrick (1988)
	$\text{Fe}_2\text{O}_{3-y/2}(\text{OH})_y, n\text{H}_2\text{O} (1,46 \leq y \leq 1,96 \text{ et } 0,97 \leq n \leq 1,14)$	Yu et al. (2002)
	$\text{FeOOH}, 0,395 \text{ H}_2\text{O}$	Majzlan et al. (2004)
	$\text{FeOOH}, 0,801 \text{ H}_2\text{O}$	
	$\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$	Michel et al. (2007)
	$\text{Fe}_{8,2}\text{O}_{8,5}(\text{OH})_{7,4}, 3 \text{ H}_2\text{O}$	Michel et al. (2010)
	$\text{FeOOH}, 0,027 \text{ H}_2\text{O}$	Snow et al. (2013)
Ferrihydrite 6-line	$\text{Fe}_{4,6}(\text{O},\text{OH},\text{H}_2\text{O})_{12}$	Eggleton et Fitzpatrick (1988)
	$\text{Fe}_2\text{O}_{3-y/2}(\text{OH})_y, n\text{H}_2\text{O} (0,99 \leq y \leq 1,14 \text{ et } 0,83 \leq n \leq 0,97)$	Yu et al. (2002)
	$\text{FeOOH}, 0,520 \text{ H}_2\text{O}$	Majzlan et al. (2004)
	$\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$	Michel et al. (2007)

Tableau 3.14 : Formules chimiques de la ferrihydrite proposées dans la bibliographie.

La ferrihydrite 2-line est généralement obtenue par une hydrolyse très rapide (Eggleton et Fitzpatrick, 1988, Zhao et al., 1994b, Schwertmann et Cornell, 2000, Michel et al., 2010). Par exemple, Eggleton et Fitzpatrick (1988) ont obtenu ce produit en ajoutant une solution de soude à une solution de nitrate de fer nonahydraté, tout en agitant très vigoureusement, jusqu'à obtenir un pH du mélange de l'ordre de 7. Puis, le précipité formé a été lavé à l'eau distillée, centrifugé, séché sous air à une température de l'ordre 60 °C pendant une nuit et enfin broyé.

Quant à la ferrihydrite 6-line, elle est généralement obtenue par une hydrolyse rapide forcée (Eggleton et Fitzpatrick, 1988, Zhao et al., 1994b, Schwertmann et Cornell, 2000, Jansen et al., 2002). Par exemple, Eggleton et Fitzpatrick (1988) ont obtenu ce produit en ajoutant une poudre de nitrate de fer nonahydraté à de l'eau distillée préchauffée à une

température de 75 °C. Le mélange a ensuite été agité environ 13 min. Puis, la solution a été rapidement refroidie dans de l'eau glacée avant d'être dialysée pendant 3 semaines avec changement quotidien de l'eau distillée. Le précipité a ensuite été centrifugé avant d'être séché à l'acétone et à l'éther. Ces auteurs précisent que la ferrihydrite 6-line est plus cristalline que la 2-line.

Notons que les ferrihydrites 2-line et 6-line présentent des spectres infrarouge et Raman similaires (Schwertmann et Cornell, 2000, Mazzetti et Thistlethwaite, 2002, Cornell et Schwertmann, 2003, Bellot-Gurlet et al., 2009, Hanesch, 2009, Vaughan et al., 2012).

Dans ce qui suit, nous présenterons la comparaison, par analyse spectroscopique infrarouge, Raman et diffraction de rayons X, de la poudre récupérée par le cyclone avec les ferrihydrites 2 line et 6-line.

Le spectre infrarouge de notre produit (figure 3.26) montre des bandes situées aux mêmes nombres d'onde que les ferrihydrites 2-line et 6-line (Mazzetti et Thistlethwaite, 2002). Ce sont les trois bandes situées entre 800 et 400 cm^{-1} et la bande associée à la vibration d'élongation O-H à 3400 cm^{-1} . Nous rassemblons dans le tableau 3.15 les pics caractéristiques de la ferrihydrite produite et ceux reportés dans la littérature. Par ailleurs, le spectre infrarouge de la ferrihydrite produite montre un pic d'impureté associé au nitrate à un nombre d'onde de 1384 cm^{-1} . Il existe dans la littérature plusieurs travaux qui rapportent la présence de cette impureté lors de la synthèse de la ferrihydrite (Russell, 1979, Schwertmann et Cornell, 2000, Mazzetti et Thistlethwaite, 2002, Cornell et Schwertmann, 2003, Vaughan et al., 2012).

L'analyse par spectroscopie Raman (figure 3.27) confirme également la formation de la ferrihydrite. En effet, le produit sortant du réacteur présente des pics aux nombres d'onde 363, 512, 709 et 1340 cm^{-1} . Ces pics sont situés aux mêmes nombres d'onde que ceux des ferrihydrites 2-line et 6-line proposés par Mazzetti et Thistlethwaite (2002).

Pour déterminer le type de ferrihydrite obtenue par ce procédé à lit fluidisé, nous avons comparé le diffractogramme de rayons X de notre poudre produite à 200 °C avec ceux des ferrihydrites 2-line et 6-line relevés dans la bibliographie (figure 3.28). Cette analyse montre que notre poudre présente des pics situés aux mêmes angles que ceux de la ferrihydrite 2-line (34,7° et 62,4°).

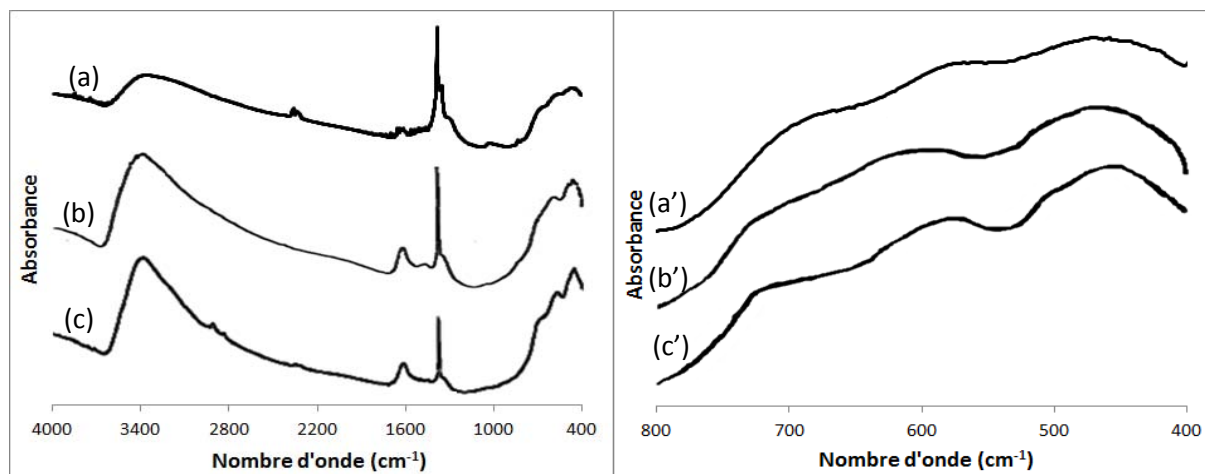


Figure 3.26 : Spectres infrarouge du produit du cyclone (a) et (a') et des ferrihydrites 2 line (b) et (b') et 6-line (c) et (c') (Mazzetti et Thistlethwaite, 2002).

Ferrihydrite	Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Références
Ferrihydrite produite	460, 570, 700, 3400	-
Ferrihydrite 2-line et 6-line	475, 585, 710, 3400	Mazzetti et Thistlethwaite (2002)
Ferrihydrite 2-line	441, 580, 660, 3357	Ristić et al. (2007)
Ferrihydrite 2-line	459, 599, 671, 3400	Liu et al. (2009)
Ferrihydrite 6-line	459, 585, 710, 3400	

Tableau 3.15 : Nombres d'onde associés aux différentes bandes observées pour la ferrihydrite produite et celles proposées dans la bibliographie.

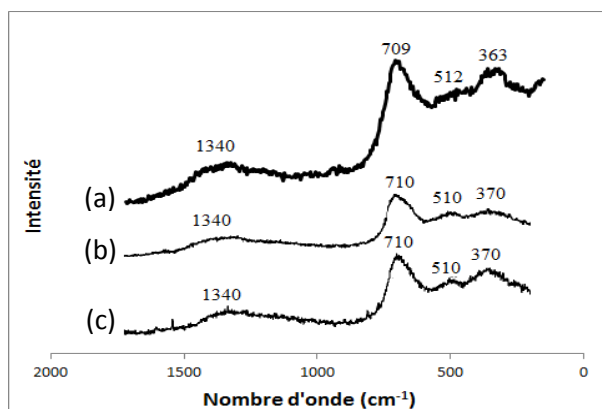


Figure 3.27 : Spectres Raman du produit du cyclone (a) et des ferrihydrites 2-line (b) et 6-line (c) (Mazzetti et Thistlethwaite, 2002).

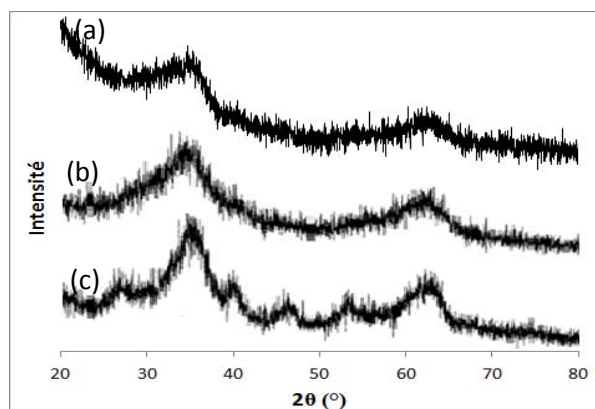


Figure 3.28 : Diffractogrammes du produit du cyclone (a) et des ferrihydrites 2-line (b) et 6-line (c) (Majzlan et al., 2004).

En conséquence, nous pouvons avancer que nous récupérons en bas du cyclone de la ferrihydrite 2-line. Cet oxyhydroxyde de fer a été proposé dans la bibliographie comme produit intermédiaire pouvant être formé au cours de la synthèse en solution (telle que l'hydrolyse) impliquant l'utilisation de nitrate de fer nonahydraté comme précurseur. Par contre, il n'existe à notre connaissance qu'une seule étude qui a montré la formation de la ferrihydrite au cours de la décomposition thermique du nitrate de fer nonahydraté (Bødker et al., 2000). Par ailleurs, Tong et al. (2010) ont obtenu un spectre infrarouge qui ressemble à celui de la ferrihydrite. Cependant, les auteurs n'ont apporté aucun commentaire à ce propos. Notons que les autres articles traitant de la décomposition du nitrate de fer nonahydraté n'ont pas caractérisé et identifié d'une manière systématique les produits intermédiaires en s'appuyant sur différentes techniques d'analyse (spectroscopie infrarouge, diffraction de rayons X, spectroscopie Raman).

Afin de confirmer que la poudre récupérée par le cyclone est de la même nature que celle produite dans le réacteur à lit fluidisé, nous avons analysé par spectroscopie infrarouge le produit déposé sur la surface des billes de verre (figure 3.29). Le spectre infrarouge de cette poudre montre qu'il s'agit également de la ferrihydrite. Cependant, des analyses complètes de ce produit n'ont pas pu être réalisées, en raison de la difficulté à récupérer une quantité suffisante de poudre sur les billes de verre.

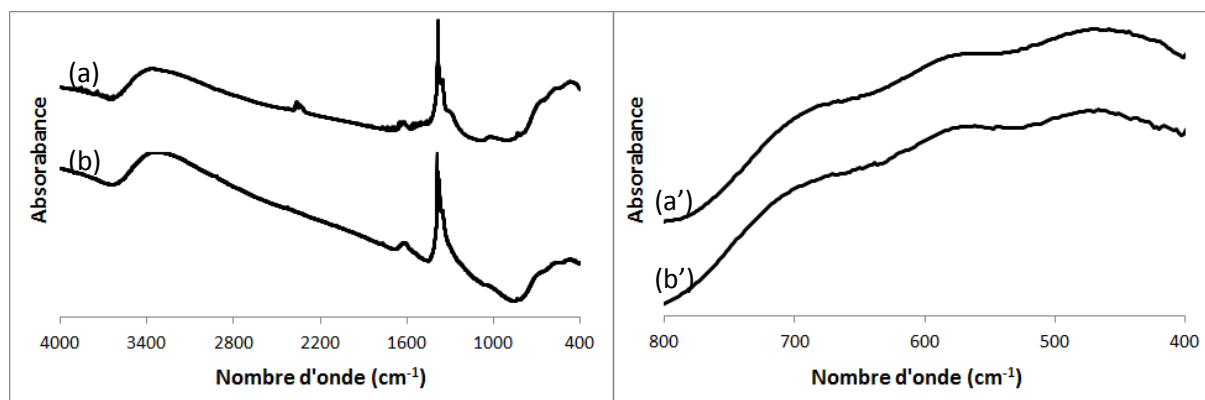


Figure 3.29 : Spectres infrarouge du produit récupéré en bas du cyclone (a) et (a') et du produit déposé sur la surface des billes de verre (b) et (b').

3.2.3.2. Taille et morphologie des particules

En sortie du réacteur de génération du solide, le courant gazeux est filtré par le cyclone dont le diamètre de coupure est de l'ordre de 10 μm pour les conditions opératoires retenues.

Les particules récupérées par le cyclone ont été analysées par granulométrie laser (figure 3.30). Ces analyses sont répétables (annexe 3.C).

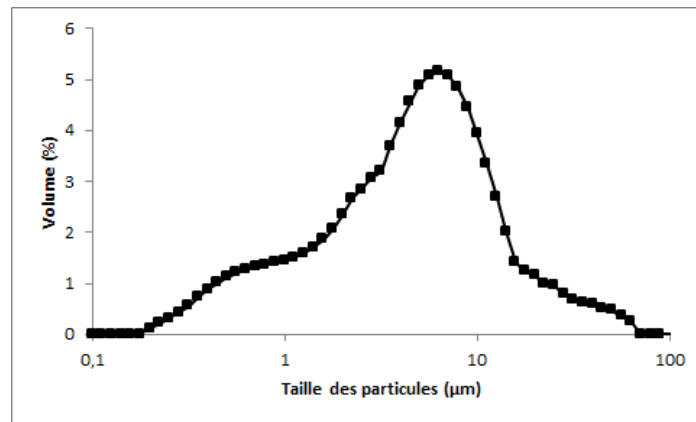


Figure 3.30 : Analyse granulométrique des particules récupérées en bas du cyclone.

La distribution granulométrique de ces particules est multimodale. Leur taille est comprise entre 0,2 et 71,0 µm avec un diamètre moyen de $4,7 \pm 0,2$ µm. Les photos MEB de la figure 3.31 montre qu'elles sont constituées :

- de gros fragments de plusieurs micromètres sur lesquels sont agglomérées des nanoparticules, ce qui constitue les populations de tailles supérieures au seuil d'arrêt du cyclone (> 10 µm).
- de fines particules de tailles inférieures au seuil d'arrêt du cyclone. Elles sont constituées de micro et nanoparticules. Cette population ne devrait pas être captée par le cyclone. Leur présence est attribuée à la désagglomération partielle dans le cyclone des fines particules initialement collées sur les gros fragments. Ces agglomérats éphémères étaient formés par des forces de liaisons sans lien matériel (Van der Waals, électrostatiques, ...).

Ces différentes catégories de particules sont formées sur la surface des billes de verre au cours de l'étape de génération du solide, ce que nous détaillons ci-après.

Les photos MEB de la surface d'une bille, présentées sur la figure 3.32, montrent que les particules produites lors de la génération ont une taille suffisamment faible (inférieure à 1 µm) pour ne pas être arrêtées par le cyclone lorsqu'elles se détachent sous l'effet du brassage du lit fluidisé (photo (a)). Par contre, sous ces particules on peut distinguer un dépôt quasi-compact de solide autour des billes (photo (b)).

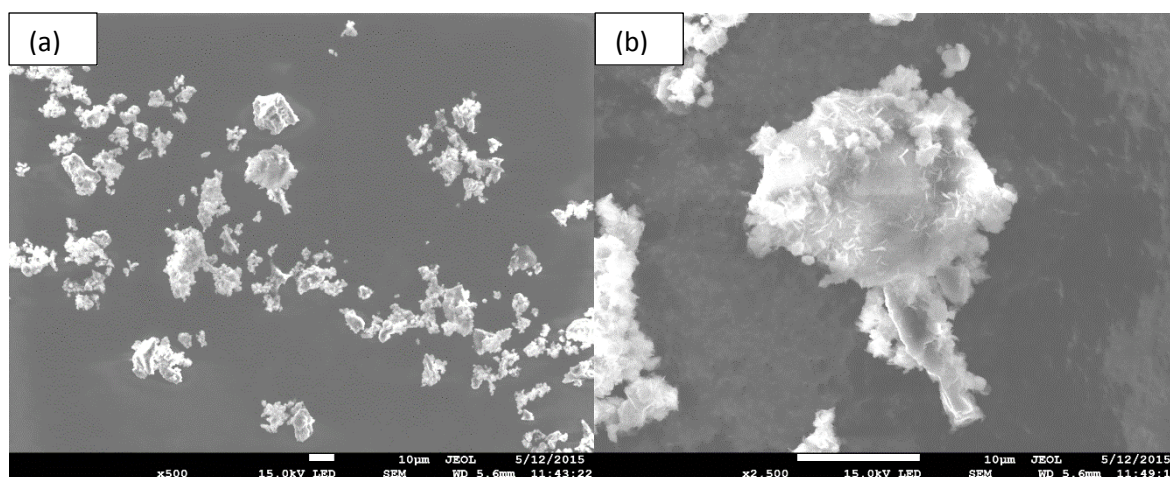


Figure 3.31 : Photos MEB des particules récupérées en bas du cyclone.

Agrandissements : (a) *500, (b) *2500.

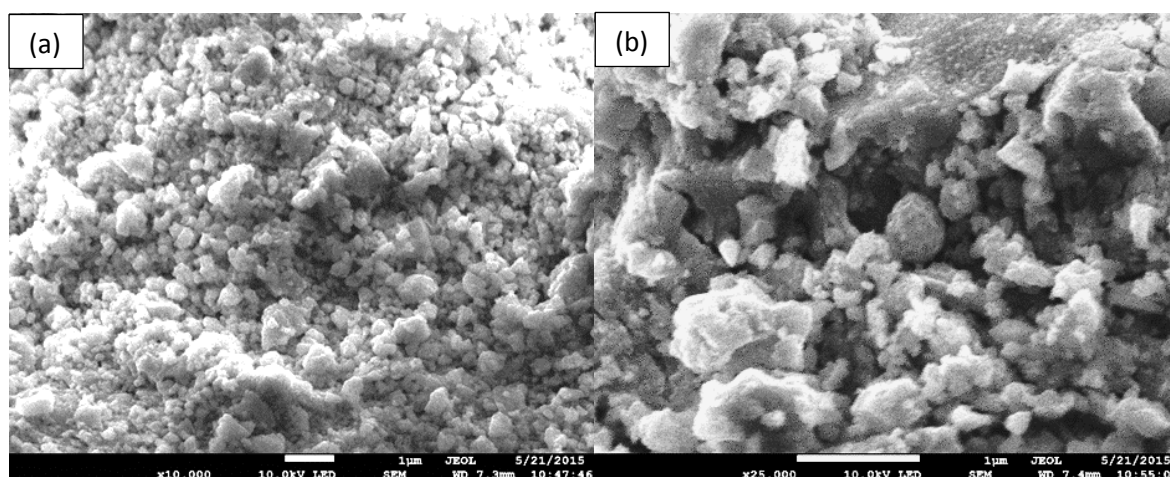


Figure 3.32 : Photos MEB de la surface de bille de verre.

Agrandissements : (a) *10000 et (b) *25000.

Pour expliquer la présence des particules et du dépôt solide sur ces photos, on peut s'appuyer sur les schémas de la figure 3.33. Lors de l'étape de génération, la solution de précurseur est pulvérisée dans un lit de grosses billes fluidisées par de l'air chaud. Ainsi, lors du passage sous le jet de pulvérisation, un film liquide se forme autour des billes (a). Le séchage de ce film mince de solution puis la décomposition du solide formé conduisent initialement à la formation de nanoparticules à la surface des billes (b). Une partie des particules est détachée de la surface par frottement, soit sous forme individualisée, soit sous forme de petits agglomérats, et est entraînée par le courant gazeux (c). Toutefois, certaines particules restent adhérentes à la surface des billes. La pulvérisation prolongée de la solution de précurseur va conduire à un dépôt préférentiel de celle-ci autour ou entre les particules restées à la surface des billes (d). Les transformations de la solution ainsi déposée vont conduire à un

remplissage des espaces interstitiels entre les particules élémentaires par d'autres nanoparticules et à une croissance de leur taille (e). Ces phénomènes répétés engendrent la formation d'un film solide de faible porosité à la surface des billes de verre sur lequel sont déposées des particules nanométriques (f), comme on peut l'observer sur la figure 3.32. Lorsque l'opération se répète, l'épaisseur du film solide augmente (g). Cette augmentation de l'épaisseur du dépôt, associée aux chocs entre particules, fragilise la phase solide qui peut se briser en formant des fragments.

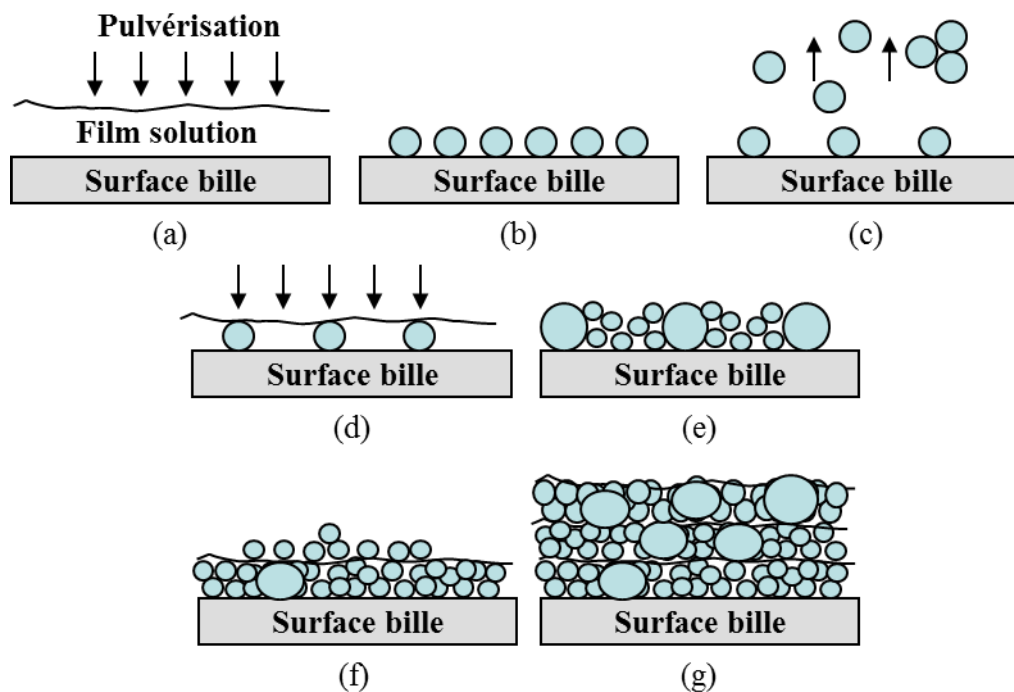


Figure 3.33 : Schéma des étapes de formation des particules et du film solide sur un petit élément de surface des billes de verre.

Outre ce processus, on peut aussi envisager que l'humidité résiduelle de la phase solide déposée à la surface des billes de verre engendre un collage instantané de celles-ci entre elles à leur point de contact lors de collisions. La résistance des ponts formés, dépendant de la déformabilité de la phase solide déposée, augmente avec l'humidité du dépôt. Ainsi, l'accroissement de l'humidité du lit va conduire à la formation de ponts résistants entre les billes. Sous l'effet de l'agitation créée par la fluidisation, ces ponts sont rompus en arrachant une partie du dépôt (formation de fragments). Mais si les forces de liaison dépassent celles de rupture imposées par le milieu fluidisé, on va assister à une prise en masse du lit et à un phénomène de défluidisation. C'est ce qui peut expliquer la prise en masse observée à des températures du lit fluidisé de 50 et 80 °C décrite lors de la présentation de ses conditions

opératoires de cette partie du chapitre. Par contre ce phénomène n'est pas rencontré dans les conditions opératoires fixées pour cet essai.

Lors de cet essai, l'entraînement dans le courant gazeux des nano- ou microparticules vers la sortie du réacteur à lit fluidisé est assuré par :

- l'attrition provoquée par le frottement des billes entre elles. Ce mécanisme conduit à la formation de particules de taille nanométrique qui se détachent de la surface du dépôt solide. Ces particules ne peuvent pas être retenues par le cyclone en raison de leur faible taille et sont acheminées vers la zone de calcination. Cependant, une fraction de ces particules peut être captée par le cyclone à cause de phénomènes d'agglomération des fines.
- l'arrachement partiel du dépôt de solide formé par les forces de liaison entre billes de verre. Les ponts solides entre billes peuvent être cassés sous l'effet du mouvement intense du lit fluidisé, entraînant le détachement de gros fragments dont la taille est suffisante pour qu'ils puissent être arrêtés par le cyclone.
- la brisure et la fragmentation du dépôt solide en surface des billes résultant des chocs entre billes. Sous l'effet du brassage intense des billes, le film peut se fissurer, ce que l'on observe par exemple dans la partie gauche de la photo 3.32-(b), et des morceaux plus gros et plus anguleux que les fines particules sont libérés. Des particules nanométriques peuvent être collées sur ces fragments. Ce sont les plus gros de ces fragments, dont la taille varie de quelques μm à plusieurs dizaines de μm , qui sont arrêtés par le cyclone et dont on voit un exemple sur la figure 3.31-(b).

Dans la zone de génération, on peut donc former quatre types de particules : des grains élémentaires de forme sphéroïdale, des petits agglomérats de ces grains, des fragments plus gros et de forme anguleuse, ainsi que ces mêmes fragments sur lesquels sont collés des grains élémentaires. Les deux derniers types de particules sont majoritairement arrêtés par le cyclone, alors que les deux premiers sont essentiellement entraînés par le gaz vecteur vers la zone de calcination. Notons que la taille des deux derniers types de particules peut être modifiée par des processus de fragmentation et agglomération provoqués par leurs interactions avec le milieu fluidisé qui peut agir comme un broyeur à billes.

De plus, nous observons au centre de la figure 3.32-(b) une particule élémentaire qui a la même morphologie que les particules finales d'hématite récupérées en sortie du filtre à

manches (figure 3.18-(f)), c'est-à-dire constituée d'un agglomérat sphérique constitué de petits éléments de quelques dizaines de nm. C'est donc au niveau du réacteur à lit fluidisé qu'est définie la structure des grains élémentaires d'hématite. Les grains élémentaires de ferrihydrite ainsi constitués dans le lit fluidisé subissent une transformation en hématite dans le four de calcination en conservant leur structure.

Ce procédé à lit fluidisé permet aussi de produire en continu des particules de ferrihydrite 2-line de taille micronique si on occulte la zone de calcination. La ferrihydrite est également un produit attractif dans plusieurs domaines. Elle est largement utilisée comme adsorbant des contaminants toxiques dans le domaine du traitement des eaux (Fuller et al., 1993, Waychunas et al., 1993, Filip et al., 2007, Abdus-Salam et M'Civer, 2012, Qi et Pichler, 2014, Wu et al., 2015) et dans l'industrie de la métallurgie (Riveros et al., 2001). Elle l'est aussi comme catalyseur dans le procédé de liquéfaction du charbon qui consiste à produire des hydrocarbures liquides à partir du charbon (Zhao et al., 1994a, Kaneko et al., 1998).

3.2.3.3. Propriétés de surface

Mesure de la masse volumique réelle

L'analyse par pycnomètre à hélium du produit récupéré en bas du cyclone a permis de calculer sa masse volumique réelle. Elle est de 3730 kg.m^{-3} et est très proche de celle rapportée par Cornell et Schwertmann (2003) qui vaut 3960 kg.m^{-3} .

Analyse par BET

La courbe d'isotherme d'adsorption-désorption de la ferrihydrite produite est présentée sur la figure 3.34. Elle présente une isotherme de type 2 avec une hystérésis nette, caractéristique d'un produit micro et mésoporeux. L'exploitation de la courbe d'isotherme d'adsorption a conduit à une valeur de la surface spécifique du produit de $83 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Selon, les travaux présentés dans la bibliographie, la ferrihydrite possède une surface spécifique variant entre 50 et $400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ en fonction de la méthode de synthèse adoptée (Cornell et Schwertmann, 2003, Waychunas et al., 2005, Jerez et Flury, 2006, Qi et Pichler, 2014). De ce fait, la valeur de la surface spécifique de notre produit est située dans la fourchette la plus basse.

La figure 3.35 montre que le produit a une distribution de taille des pores comprise entre 3,3 et 163,3 nm, avec un diamètre moyen de pores de 6,0 nm, ainsi qu'un volume total des pores de $0,03 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette dernière valeur correspond à une porosité interne de 0,1. Ces résultats montrent qu'il s'agit d'un produit mésoporeux de faible porosité.

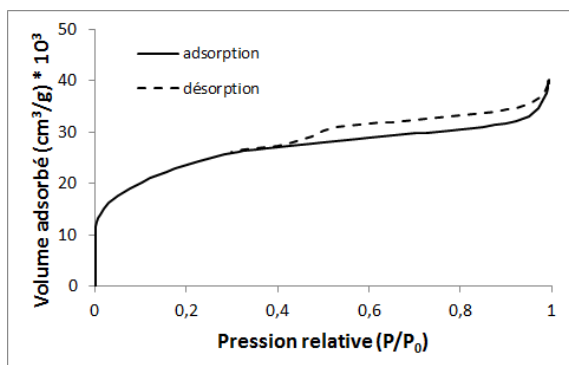


Figure 3.34 : Analyse BET du produit récupéré en bas du cyclone

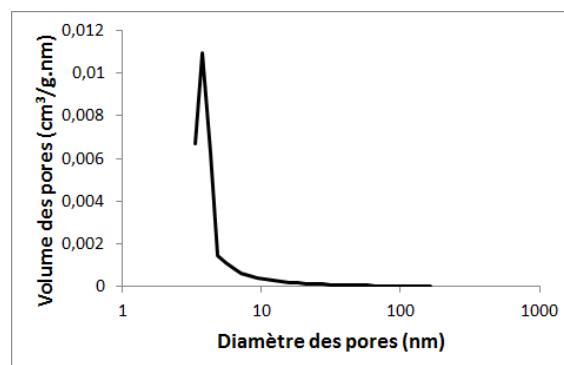


Figure 3.35 : Analyse BJH (désorption) du produit récupéré en bas du cyclone

3.3. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés du nitrate de fer nonahydraté utilisé comme précurseur, ainsi que les propriétés de trois hématites commerciales. Puis, nous avons identifié les particules sortant de l'installation et celles récupérées au niveau du cyclone, après l'étape de génération dans le lit fluidisé.

La poudre de nitrate de fer nonahydraté est constituée de particules de taille micronique et sa décomposition thermique en hématite se déroule selon plusieurs étapes réactionnelles. Ses analyses thermiques nous ont permis de définir certaines conditions opératoires de l'étude du procédé (température de génération du solide et du four de calcination). Concernant les particules des hématites commerciales, elles sont constituées d'agglomérats, plus au moins gros, d'éléments de taille nanométrique et de morphologies différentes. Ces propriétés peuvent être attribuées à la méthode de synthèse adoptée. De plus, à partir des analyses de ces hématites nous avons pu choisir un produit de référence pour notre étude.

La caractérisation par spectroscopies infrarouge et Raman et par analyse aux rayons X du produit sortant du procédé nous a permis de conclure que nous produisons des particules d'oxyde de fer appelé hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Ces particules sont peu agglomérées entre elles, ce

qui n'est pas le cas de l'hématite de référence. Leur taille est comprise entre 0,2 et 2,1 μm et est bien inférieure à celle des particules de référence. Leur distribution granulométrique est resserrée et monomodale contrairement à celle du produit de référence qui est très large et multimodale. Elles sont formées de grains élémentaires de forme sphérique et de taille nanométrique.

Les particules produites sont de petits agglomérats de cristallites dont la taille est d'environ 46,8 nm. Elles peuvent être considérées comme un milieu granulaire poreux consolidé à cause de la faible porosité interne (0,15), contrairement au produit de référence qui se présente sous la forme de gros agglomérats semblables à un milieu granulaire non consolidé, avec une porosité de 0,52 qui est proche de celle d'un lit fixe.

Par ailleurs, nous avons caractérisé le produit déposé sur les billes de verre prélevées dans le réacteur à lit fluidisé d'une part et la poudre récupérée en bas du cyclone d'autre part. L'analyse chimique de ces produits nous a permis de conclure que, lors de l'étape de génération, nous produisons un oxyhydroxyde de fer appelé ferrihydrite 2-line. Ce produit intermédiaire formé autour des billes se présente sous deux formes : d'une part des particules nanométriques qui se détachent de la surface des billes de verre pour être entraînées vers le four de calcination où elles sont transformées en hématite, et d'autre part un film solide qui enrobe les billes et qui, sous l'effet des fortes contraintes exercées par le mouvement du lit fluidisé, se fragmente pour générer des particules de taille micronique qui sont retenues par le cyclone.

L'expérience type réalisée à l'aide du procédé à lit fluidisé en voie sèche mis au point au LGC et les analyses des produits formés permettent de conclure que des particules d'hématite de taille nanométrique peuvent être produites en continu selon l'enchaînement :

Nitrate de fer nonahydraté $\rightarrow$ ferrihydrite $\rightarrow$ hématite.

Chapitre 4 : Influence des conditions opératoires du procédé sur les propriétés des particules

Sommaire

4.1.	Influence des conditions opératoires sur les propriétés du produit intermédiaire, sortant du cyclone.....	129
4.1.1.	Conditions opératoires	129
4.1.2.	Influence du débit de la solution	131
4.1.3.	Influence du débit de l'air de fluidisation	133
4.1.4.	Influence de la température de génération du solide	135
4.2.	Influence des conditions opératoires du procédé sur les propriétés du produit sortant du filtre.....	138
4.2.1.	Conditions opératoires	139
4.2.2.	Influence de la température de génération du solide	140
4.2.3.	Influence de la température de calcination.....	145
4.2.4.	Influence du débit de l'air de fluidisation	152
4.2.5.	Influence du débit de la solution	159
4.3.	Conclusions	166

Dans le chapitre 3, nous avons identifié et caractérisé le produit sortant du réacteur de génération du solide (la ferrihydrite), ainsi que le produit final sortant du procédé (l'hématite). Cette identification a été réalisée pour une valeur imposée des paramètres de fonctionnement du procédé. L'objectif de ce quatrième chapitre est de caractériser l'influence de différentes conditions opératoires de ce procédé sur les propriétés chimiques, structurales et surfaciques de ces produits.

Dans la première partie, nous exposerons l'influence des conditions opératoires sur les propriétés du produit intermédiaire formé lors de la génération du solide. Les différents paramètres qui ont été étudiés dans le cadre de ce travail sont le débit de la solution de nitrate de fer nonahydraté, le débit de l'air de fluidisation et la température du lit fluidisé.

Dans la deuxième partie, nous présenterons l'influence des conditions opératoires sur les propriétés du produit final sortant du procédé après calcination et filtration. Nous avons étudié l'influence des paramètres suivants : les températures de génération du solide et de calcination, le débit de l'air de fluidisation et le débit de la solution.

4.1. Influence des conditions opératoires sur les propriétés du produit intermédiaire, sortant du cyclone

4.1.1. Conditions opératoires

Les conditions de fonctionnement du réacteur de génération du solide sont rassemblées dans le tableau 4.1. Le choix de ces conditions repose sur différents critères qui ont été développés dans le chapitre 3.

Les essais présentés dans cette partie ont été réalisés en gardant constants certains paramètres opératoires :

- le débit de l'air de pulvérisation à $1,6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$,
- la fraction massique en précurseur de la solution à 66,7 %.

Par contre, nous avons fait varier les autres conditions opératoires comme suit :

- le débit de la solution entre $0,3$ et $1,2 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$,
- le débit de l'air de fluidisation entre 40 et $70 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,
- la température de génération du solide entre 100 et $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

essai	T génération du solide (°C)	Q_v air de fluidisation ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) *	Q_v air de pulvérisation ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) **	Q_m solution ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	Fraction massique (%)
1	100	40	1,6	0,3	66,7
2	150	40	1,6	0,3	66,7
3	200	40	1,6	0,3	66,7
4	250	40	1,6	0,3	66,7
5	200	40	1,6	0,6	66,7
6	200	50	1,6	0,6	66,7
7	200	60	1,6	0,6	66,7
8	200	70	1,6	0,6	66,7
9	200	40	1,6	1,2	66,7

Tableau 4.1 : Conditions opératoires des essais réalisés à l'aide du procédé à lit fluidisé.

* Débit déterminé à la température de l'étape de génération du solide.

** Débit déterminé à 20 °C.

Rappelons que nous avons montré dans le chapitre 3 que les particules produites dans le réacteur à lit fluidisé sont soit des particules de taille inférieure au seuil de coupure du cyclone (dans ce qui suit, nous les appellerons « fines » ou « grains élémentaires » ou « nanoparticules » ou « agglomérats de nanoparticules »), soit des particules de taille supérieure au seuil de coupure du cyclone, qui sont des fragments compacts issus de la brisure du film solide formé autour des billes de verre ou des ponts solides ou les mêmes fragments sur lesquels sont collées des nanoparticules (nous les appellerons « fragments »). L'analyse du produit sortant du réacteur de génération du solide est réalisée sur les poudres retenues par le cyclone, autrement dit, sur des particules solides de tailles supérieures au seuil d'arrêt du cyclone ($d_{pc} > 10 \mu\text{m}$). Précisons que ce seuil d'arrêt dépend de la vitesse du gaz à l'entrée du cyclone. Il est d'autant plus faible que la vitesse du gaz est élevée. Ainsi, les distributions de taille présentées dans cette partie caractérisent les particules formées dans le lit fluidisé qui sont majoritairement constituées de fragments détachés de la surface des billes de verre et d'agglomérats constitués de grains élémentaires collés sur ces mêmes fragments. Elles ne peuvent en aucun cas être comparées à celles formées dans le réacteur ou à celles obtenues en sortie du procédé (au niveau du filtre).

4.1.2. Influence du débit de la solution

Le débit de la solution est un paramètre important dans le processus de synthèse des particules en réacteur à lit fluidisé, car le choix de ce dernier détermine :

- la durée de l'opération et par conséquent la capacité de production,
- la consommation énergétique du procédé (coût de l'opération).

Nous avons fait varier ce paramètre entre 0,3 et 1,2 kg.h⁻¹, pour une température du lit fluidisé fixée à 200 °C (essais 3, 5 et 9).

Les particules récupérées par le cyclone ont été analysées. Les résultats concernant la granulométrie sont présentés sur la figure 4.1 et dans le tableau 4.2, alors que ceux des analyses par spectroscopie infrarouge et par diffraction des rayons X sont rassemblés en annexe 4.A. Notons que les analyses ont été réalisées plusieurs fois et sont reproductibles.

Des figures de l'annexe 4.A, on peut conclure que les produits obtenus sont de la ferrihydrite et que le débit de la solution n'a pas d'influence sur la composition chimique des produits sortant du cyclone. En effet, au cours de ces différents essais nous avons travaillé avec la même température du réacteur (200 °C), qui est suffisamment élevée pour que de la ferrihydrite soit produite.

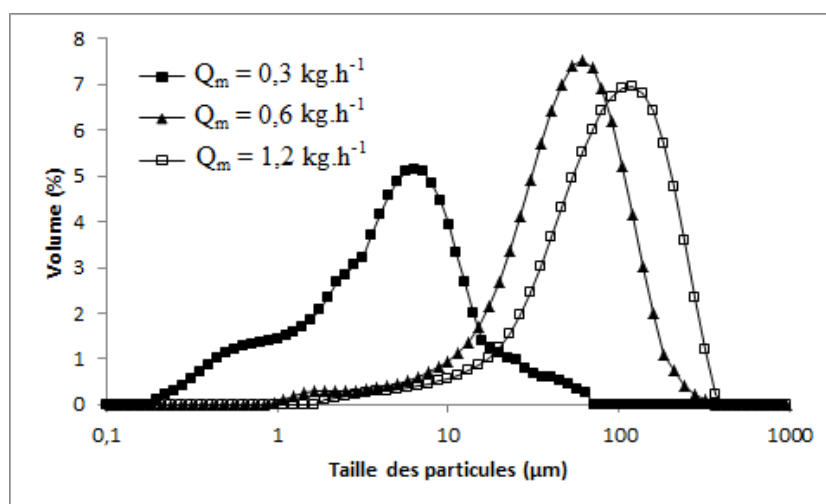


Figure 4.1 : Distributions granulométriques des particules récupérées au cyclone - Effet du débit de la solution.

Débit de la solution (kg.h^{-1})	Taille des particules (μm)	Diamètre moyen, d_{50} (μm)
0,3	0,2 – 71,0	4,7
0,6	1,0 – 316,2	47,8
1,2	1,9 – 363,1	82,1

Tableau 4.2 : Influence du débit de la solution sur les diamètres des particules récupérées au cyclone.

Pour ce qui est de la granulométrie, nous remarquons que la taille moyenne et la largeur de la distribution de taille des particules pouvant être captées par le cyclone augmentent avec le débit de la solution.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, autour des billes de verre sont formés un film solide compact et des nanoparticules de ferrihydrite. Nous avons aussi envisagé la création de ponts solides entre les billes. Enfin, nous avons avancé que les particules essentiellement arrêtées par le cyclone sont les fragments issus du film compact et des ponts solides, ces fragments pouvant éventuellement être recouverts de nanoparticules qui y ont adhéré. Par contre, les nanoparticules individuelles ou faiblement agglomérées entre elles sont acheminées vers la zone de calcination pour être transformées en hématite.

Pour un très faible débit de la solution, l'augmentation de la vitesse de séchage et la réduction de la quantité de solution reçue par les billes lors de leurs passages dans la zone de pulvérisation conduit à la formation d'une couche mince de dépôt à la surface des billes. L'attrition et la fragmentation de cette dernière engendrent la formation de particules nanométriques et de fragments microniques de faible taille, comme nous l'observons sur la distribution de taille obtenue avec un débit de solution de $0,3 \text{ kg.h}^{-1}$ et sur la photo MEB de la figure 4.2 (a). Enfin, les points d'adhésion entre les nanoparticules et la surface des fragments sont faibles et se brisent aisément lors du brassage dans le cyclone, ce qui libère des particules de taille inférieure à $1 \mu\text{m}$. Une augmentation du débit de la solution, en réduisant la vitesse de séchage et en augmentant la quantité de solution reçue par les billes de verre dans la zone de pulvérisation, peut entraîner un accroissement de l'humidité résiduelle et de l'épaisseur de la phase solide déposée à la surface des billes de verre. Les chocs entre les billes humides et leur séchage par de l'air chaud peuvent conduire à la formation de ponts solides temporels. Sous l'effet de l'agitation du milieu fluidisé, leur brisure d'une part et la fragmentation partielle du film solide déposé en surface d'autre part vont former des fragments plus gros qu'avec un faible débit. Ceci est confirmé par la figure 4.2. En effet, nous remarquons

qu'avec un débit de solution de $0,6 \text{ kg.h}^{-1}$, les fragments récupérés au cyclone sont plus gros que ceux obtenus avec un débit de $0,3 \text{ kg.h}^{-1}$.

On constate aussi sur la figure 4.1 que les échantillons récupérés au cyclone pour les deux débits de solution les plus élevés ne contiennent pas de particules de taille inférieure à $1 \mu\text{m}$, ce qui laisse penser que les points d'adhésion entre les nanoparticules et la surface des fragments sont également renforcés.

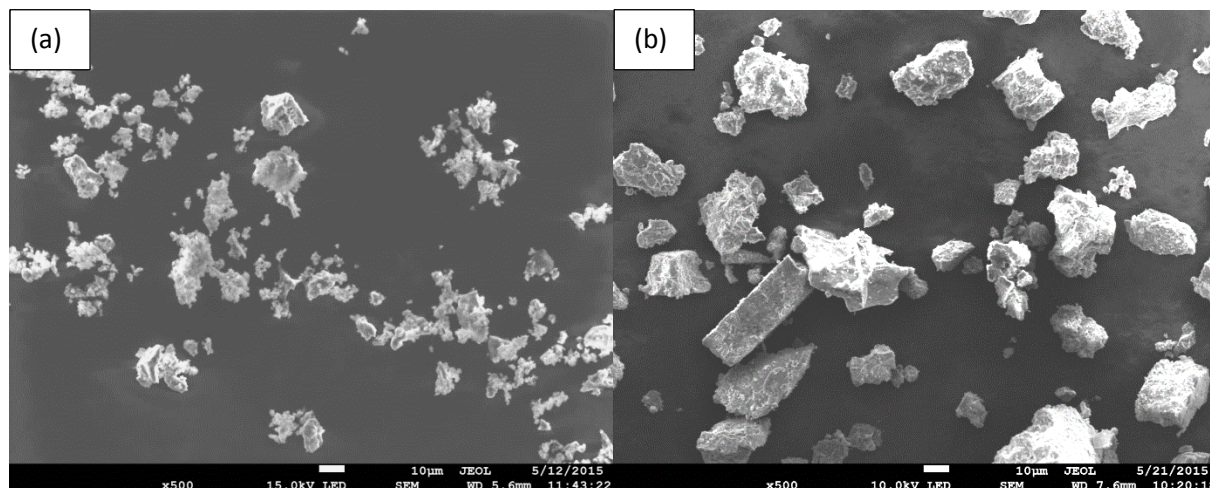


Figure 4.2 : Photos MEB de particules récupérées au cyclone - Effet du débit de la solution :

(a) $Q_m = 0,3 \text{ kg.h}^{-1}$ et (b) $Q_m = 0,6 \text{ kg.h}^{-1}$ (agrandissement * 500).

Ces résultats montrent que l'augmentation du débit de solution conduit à une formation de plus gros fragments qui peuvent être retenus au niveau du cyclone. Les particules élémentaires qui n'ont pas subi d'agglomération ou qui en ont peu subi, par contre, sont acheminées vers le four de calcination.

4.1.3. Influence du débit de l'air de fluidisation

L'effet du débit de l'air de fluidisation ou de l'excès de la vitesse de l'air par rapport au minimum de fluidisation est un paramètre clé qui conditionne les propriétés granulométriques des produits obtenus et la stabilité de l'opération. En effet, ce paramètre influence le brassage des billes de verre, leur mouvement de circulation interne au sein du lit (fréquence de passage des billes de verre dans la zone de pulvérisation) et la vitesse de séchage.

L'influence du débit de l'air de fluidisation sur les propriétés du produit sortant de l'étape de génération du solide a été étudiée entre 40 et 70 m³.h⁻¹ pour une température du lit fluidisé de 200 °C et un débit de la solution de 0,6 kg.h⁻¹ (essais 5 à 8).

Les analyses par spectroscopie infrarouge des produits sortant de l'étape de génération du solide, présentées en annexe 4.B, montrent que les produits obtenus sont de la ferrihydrite et que le débit de l'air de fluidisation n'a aucune influence sur la composition chimique des produits à la température fixée. La non dépendance de la composition chimique des produits avec le débit de la solution pulvérisée et celui de l'air de fluidisation indique que les transformations qui se produisent dans le lit fluidisé sont essentiellement contrôlées par la température de la phase solide formée. Elles sont fixées par la température des billes de verre.

Nous constatons sur la figure 4.3 et dans le tableau 4.3 qu'une augmentation du débit de l'air de fluidisation entre 40 et 70 m³.h⁻¹ conduit à une diminution de la taille moyenne des particules retenues par le cyclone de 47,8 à 18,0 µm.

La comparaison entre les résultats présentés sur la figure 4.3 et ceux de la figure 4.1 montre que le débit de l'air de fluidisation a un effet inverse à celui du débit de la solution. Ceci confirme de nouveau les effets de l'humidité de la phase solide (plasticité du dépôt) déposée à la surface des billes de verre et de son épaisseur sur les mécanismes de génération de particules solides. En effet, une augmentation de ce paramètre va conduire à :

- une élévation de l'intensité des échanges de matière et de chaleur,
- une réduction du temps de contact entre les billes de verre mouillées,
- une diminution du temps de passage des billes de verre dans la zone de pulvérisation, autrement dit, une diminution de la quantité de solution reçue par les billes.

Ces phénomènes à leurs tours, en réduisant l'humidité et l'épaisseur du dépôt en surface, vont favoriser les mécanismes 1 et 3 présentés dans le chapitre 3 : l'attrition provoquée par le frottement des billes entre elles, ainsi que la brisure et la fragmentation du dépôt résultant des chocs entre billes. De plus ces phénomènes conduisent à limiter le contact et le risque d'agglomération entre les billes de verre et à favoriser le broyage des gros fragments détachés de la surface des billes de verre. Ces billes de verre, beaucoup plus grosses que les fragments, jouent un rôle de corps broyants d'autant plus efficace que le débit de l'air de fluidisation est élevé. De plus, les chocs des fragments contre les parois du cyclone

sont intensifiés par une augmentation du débit de l'air. On voit ainsi apparaître, sur les distributions de taille, un pic de particules vers 2 μm , dont la proportion augmente avec le débit, mais qui reste modérée de par le faible temps de séjour des fragments dans le lit fluidisé et dans le cyclone.

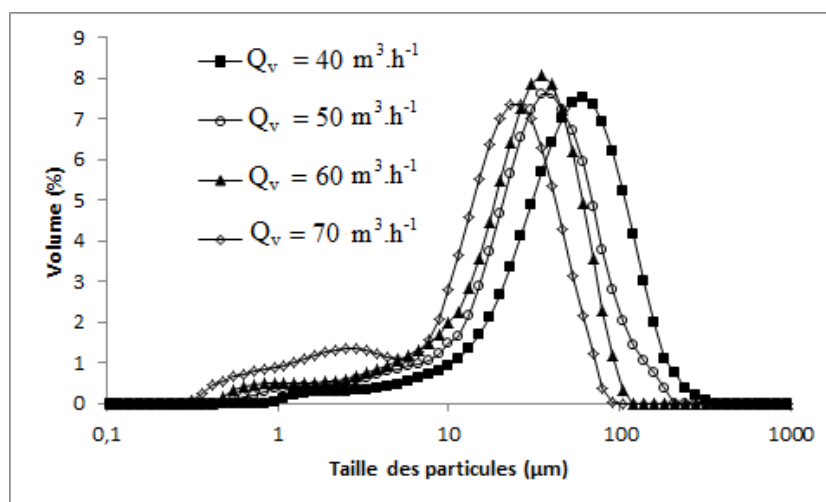


Figure 4.3 : Distributions granulométriques des particules récupérées au cyclone - Effet du débit de l'air de fluidisation.

Débit de l'air de fluidisation ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	Taille des particules (μm)	Diamètre moyen, d50 (μm)
40	1,0 – 316,2	47,8
50	0,5 – 182,0	31,5
60	0,5 – 104,7	26,1
70	0,3 – 91,2	18,0

Tableau 4.3 : Influence du débit de l'air de fluidisation sur les diamètres des particules récupérées au cyclone.

4.1.4. Influence de la température de génération du solide

Le choix de la température du lit fluidisé est un paramètre important de l'étape de génération du solide. En effet, ce paramètre peut affecter la composition chimique du produit ainsi que la taille des particules produites. Au cours de l'étude, cette grandeur a varié entre 100 et 250 $^{\circ}\text{C}$ (essais 1 à 4 du tableau 4.1) pour un débit de la solution fixé à 0,3 $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$.

La figure 4.4 présente les spectres d'analyses infrarouge des produits récupérés par le cyclone.

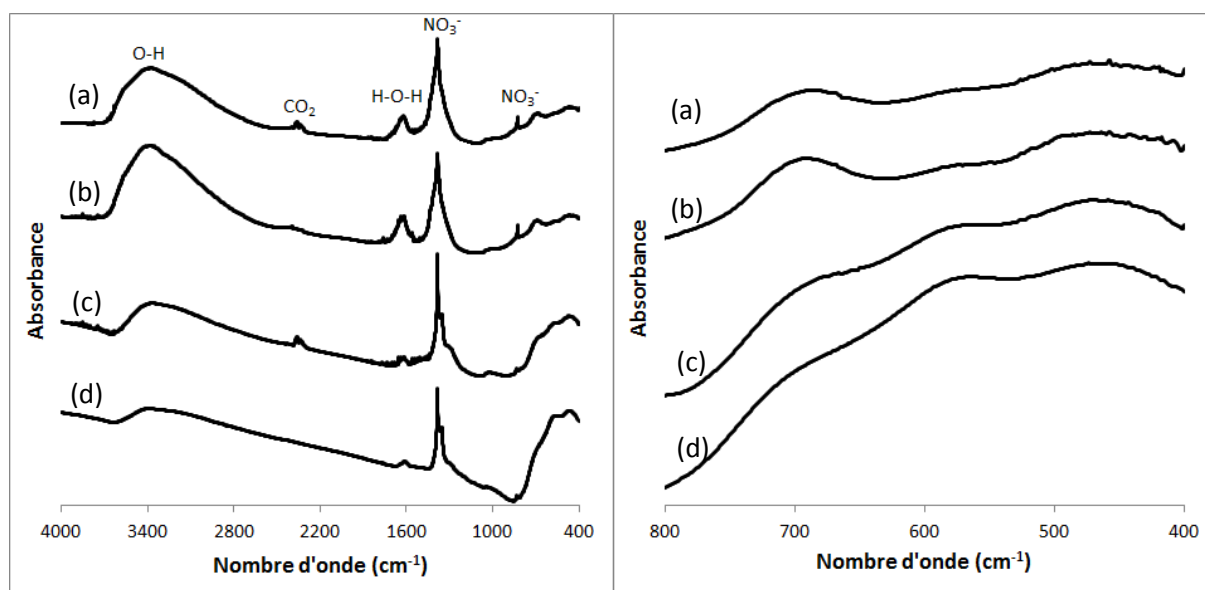


Figure 4.4 : Spectres infrarouge des produits récupérés en bas du cyclone :

(a) $T_{\text{lit}} = 100\text{ °C}$, (b) $T_{\text{lit}} = 150\text{ °C}$, (c) $T_{\text{lit}} = 200\text{ °C}$ et (d) $T_{\text{lit}} = 250\text{ °C}$.

Entre 4000 et 800 cm^{-1} , nous relevons des bandes qui sont la signature spectrale du nitrate, de l'eau libre et de l'eau de constitution (vibration d'élongation OH et vibration de déformation H-O-H), ainsi que du CO_2 présent dans l'air. De plus, nous remarquons que lorsque la température du lit fluidisé augmente, le pic à 1384 cm^{-1} , correspondant à la vibration du nitrate, se rétrécit.

Les bandes observées dans la zone $800 - 400\text{ cm}^{-1}$ des spectres obtenus avec une température de 100 et 150 °C ne ressemblent pas à celles obtenues avec une température de 200 °C . Rappelons, que le produit formé à cette dernière température est la ferrihydrite, ce qui n'est donc pas le cas pour les températures inférieures. Par ailleurs, le spectre infrarouge du produit obtenu à une température du lit de 250 °C est proche de celui à 200 °C .

Afin d'obtenir plus d'informations sur la composition chimique, nous avons comparé, sur la figure 4.5, les diffractogrammes RX des produits formés à 200 et 250 °C avec celui de l'hématite. Ainsi que nous l'avons vu dans le chapitre 3, le diffractogramme du produit obtenu à une température de 200 °C présente deux pics à des angles de $34,7^\circ$ et $62,4^\circ$ qui sont caractéristiques de la ferrihydrite 2-line. Le produit obtenu à une température du lit de 250 °C comprend également ces deux pics, mais aussi un autre à un angle de $33,2^\circ$ qui peut être attribué à l'hématite. Ce résultat montre qu'avec l'augmentation de la température du lit au-delà de 200 °C , nous commençons à aborder la transformation de la ferrihydrite en hématite.

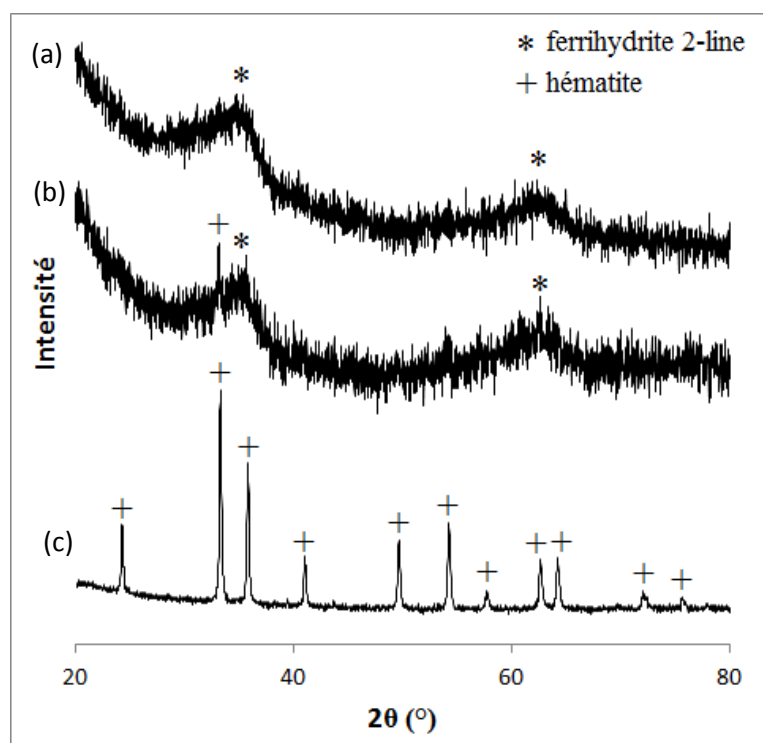


Figure 4.5 : Diffractogrammes des produits sortant du cyclone et de l'hématite de référence :
 (a) produit sortant du cyclone à 200 °C, (b) produit sortant du cyclone à 250 °C
 et (c) hématite de référence.

Par ailleurs, les produits sortant de l'étape de génération du solide aux différentes températures du lit fluidisé (100, 150, 200 et 250 °C) ont été analysés par thermogravimétrie afin de suivre leur perte de masse de la température ambiante jusqu'à 500 °C qui est la température à laquelle la formation de l'hématite est terminée, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3. Les courbes de la figure 4.6 montrent une diminution de la perte en masse du produit avec l'augmentation de la température du lit fluidisé (pertes respectives de 45,9, 25,1, 12,3 et 11,2 %). En ce qui concerne la perte de masse de 12,3 % obtenue avec le produit formé à une température du lit de 200 °C, elle peut être attribuée à la transformation de la ferrihydrite en hématite (voir chapitre 3). L'élévation de la perte de masse avec une température du lit de 100 et 150 °C confirme que la transformation du nitrate de fer nonahydraté en ferrihydrite n'est pas complète dans ces conditions. Par contre, la perte de masse de 11,2 % constatée pour l'échantillon formé à 250 °C, inférieure aux 12,3 % relevés pour la température de 200 °C, confirme qu'une faible quantité d'hématite a déjà été formée dans le lit fluidisé. En conséquence, nous pouvons conclure que, dans la plage des conditions opératoires testées, une température du lit fluidisé de 200 °C permet une transformation

complète du nitrate de fer nonahydraté en ferrihydrite dans le lit fluidisé, sans amorcer la conversion de celle-ci en hématite.

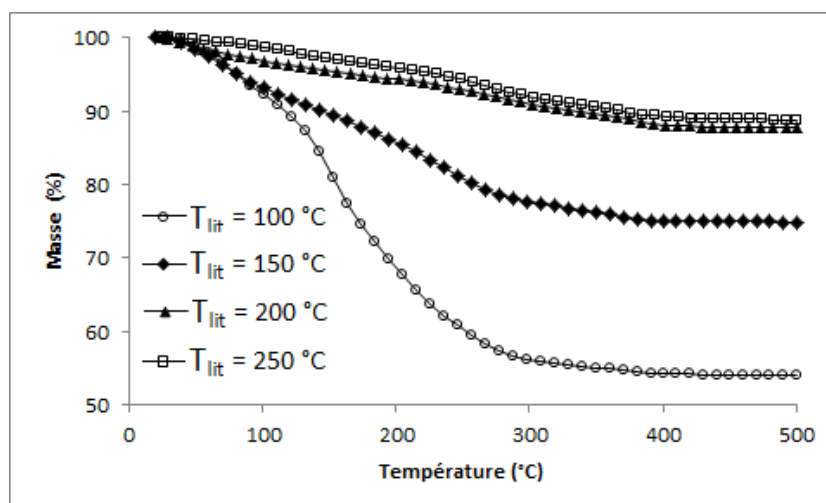


Figure 4.6 : Analyses thermiques des produits sortant de l'étape de génération du solide aux différentes températures.

Enfin, les résultats de l'analyse granulométrique des particules récupérées par le cyclone, présentées sur la figure 4.7 et dans le tableau 4.4, montrent que :

- les distributions granulométriques sont multimodales,
- l'augmentation de la température du lit fluidisé conduit à une diminution du diamètre moyen des particules. Autrement dit, on observe un effet comparable à une élévation du débit de l'air de fluidisation ou à une réduction du débit de la solution. Ceci peut être attribué à l'effet de la température sur l'humidité du solide déposé à la surface des billes de verre.
- la taille moyenne des particules est quasi-indépendante de la température entre 200 et 250 °C (tableau 4.4). La légère transformation de la ferrihydrite en hématite relevée ci-dessus n'affecte donc pas la taille des particules retenues par le cyclone.

4.2. Influence des conditions opératoires du procédé sur les propriétés du produit sortant du filtre

Dans cette partie, nous présentons l'influence des conditions opératoires sur les propriétés chimiques, structurales et surfaciques du produit issu du procédé (sortie filtre à manche).

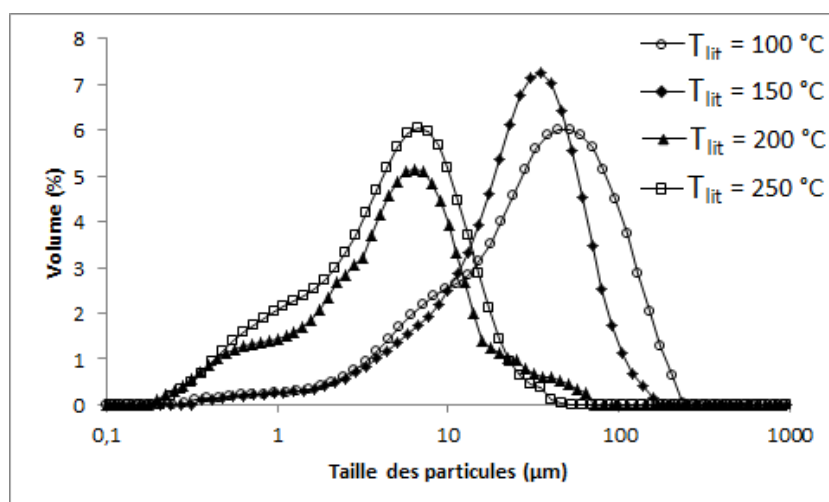


Figure 4.7 : Distributions granulométriques des particules récupérées au cyclone - Effet de la température de génération du solide.

Température du lit fluidisé (°C)	Taille des particules (μm)	Diamètre moyen, d ₅₀ (μm)
100	0,3 – 236,2	32,2
150	0,3 – 158,5	25,3
200	0,2 – 71,0	4,7
250	0,2 – 45,7	4,5

Tableau 4.4 : Influence de la température de génération du solide sur les diamètres des particules récupérées au cyclone.

4.2.1. Conditions opératoires

Les conditions opératoires fixées pour les essais de synthèse de particules d'hématite sont rassemblées dans le tableau 4.5. Nous les avons fait varier comme suit :

- la température de génération du solide entre 100 et 250 °C,
- la température de calcination entre 450 et 550 °C,
- le débit de l'air de fluidisation entre 40 et 70 m³.h⁻¹,
- le débit de la solution entre 0,3 et 1,2 kg.h⁻¹.

Certains essais ont été réalisés en faisant fonctionner le cyclone. Dans ce cas les particules calcinées ont des tailles inférieures au diamètre de coupure du cyclone. D'autres essais ont été effectués en court-circuitant le cyclone. Les conditions opératoires correspondant à ces derniers sont marquées d'une étoile dans la colonne du débit de la solution.

Essai	T génération du solide (°C)	T four de calcination (°C)	Q_v air de fluidisation ($m^3 \cdot h^{-1}$) **	Q_v air de pulvérisation ($m^3 \cdot h^{-1}$) ***	Q_m solution ($kg \cdot h^{-1}$)	Fraction massique (%)
1	100	490	40	1,6	0,3	66,7
2	150	490	40	1,6	0,3	66,7
3	200	490	40	1,6	0,3	66,7
4	250	490	40	1,6	0,3	66,7
5	200	450	40	1,6	0,6*	66,7
6	200	490	40	1,6	0,6*	66,7
7	200	550	40	1,6	0,6*	66,7
8	200	490	50	1,6	0,6*	66,7
9	200	490	60	1,6	0,6*	66,7
10	200	490	70	1,6	0,6*	66,7
11	200	490	40	1,6	1,2*	66,7
12	200	490	40	1,6	1,2	66,7

Tableau 4.5 : Conditions opératoires des essais réalisés à l'aide du procédé à lit fluidisé.

*Cyclone court-circuité.

** Débit déterminé à la température du réacteur de génération du solide.

*** Débit déterminé à 20 °C.

Le rôle du cyclone dans notre procédé est de récupérer des particules issues du réacteur de génération, dont la taille est supérieure à 10 μm . A titre d'exemple, sur la figure 4.8, nous avons comparé les distributions de taille des particules issues du procédé pour deux essais réalisés dans des conditions identiques (essai 11 et essai 12) : le premier en l'absence du cyclone et le deuxième avec le cyclone mis en service. Dans le cas où le cyclone est court-circuité, on remarque que la proportion des particules dont la taille est inférieure à 10 μm est de 60 %. Par contre, lorsque le cyclone est mis en service, on constate que la poudre récupérée au filtre est constituée à 100 % de particules de taille inférieure à 7,6 μm .

4.2.2. Influence de la température de génération du solide

Nous avons montré précédemment que la température du lit fluidisé a une influence sur la composition du produit généré dans le réacteur ainsi que sur les propriétés granulométriques des particules formées. Nous allons maintenant étudier l'influence de cette température de génération sur les propriétés chimiques et structurales du produit sortant du

procédé. La même gamme de variation de ce paramètre a été retenue (100-250 °C, essais 1 à 4). Pour cette série d'essais le cyclone était en fonctionnement et le débit de la solution a été fixé à 0,3 kg.h⁻¹.

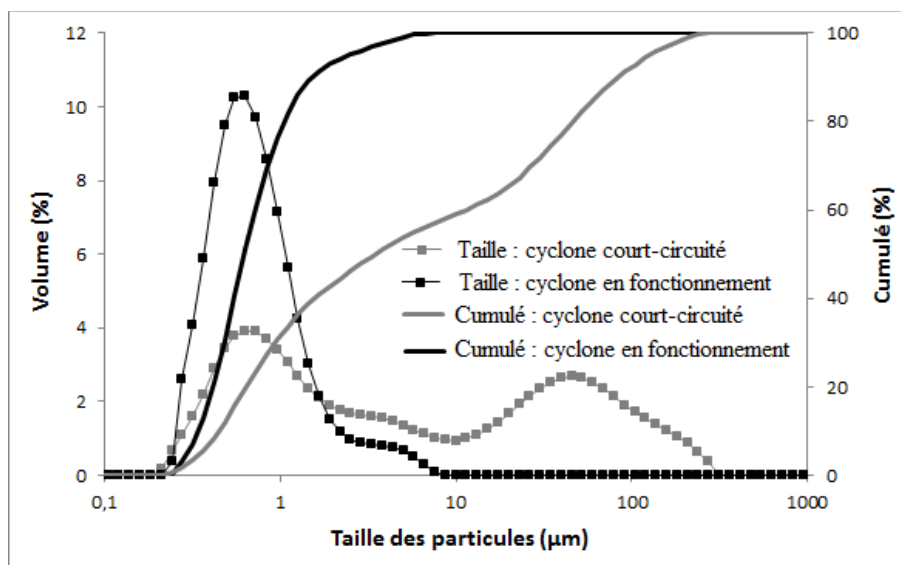


Figure 4.8 : Distributions de taille des particules issues du procédé pour les essais 11 et 12.

Avant d'expliquer l'effet de la température de génération du solide, il est important de signaler que les essais ont été réalisés pour un débit volumique de l'air de fluidisation constant. Ainsi, pour maintenir fixe cette grandeur, on doit augmenter le débit massique de l'air de fluidisation avec la réduction de la température du lit fluidisé. Autrement dit, pour une température constante du gaz en sortie de l'unité de calcination, une augmentation du débit massique du gaz à l'entrée du réacteur à lit entraîné de calcination, engendrée par la réduction de la température du réacteur à lit fluidisé, va conduire à :

- une réduction du temps de séjour des particules solides dans le réacteur de calcination,
 - une longueur de la zone de mise en régime thermique gaz-particules plus importante.
- En effet, une augmentation du débit massique et une réduction de la température de la suspension (gaz-particules) à l'entrée du réacteur se traduisent par une extension de la zone de mise en régime thermique. Cette dernière est définie comme la longueur du réacteur permettant de réaliser l'échauffement de la suspension jusqu'à la température de calcination.

Tous ces phénomènes peuvent conduire à une réduction du taux de transformation du nitrate de fer nonahydraté en hématite avec la baisse de la température du lit fluidisé si le temps de séjour dans la zone de calcination est inférieur à celui de mise en régime thermique.

Les produits sortant du filtre ont tout d'abord été analysés par spectroscopie infrarouge. On observe sur les différents spectres de la figure 4.9 les deux bandes d'absorption caractéristiques des liaisons Fe-O de l'hématite situées autour de 470 et 560 cm^{-1} . En revanche, on remarque sur les spectres obtenus en fixant la température du lit fluidisé à 100 et 150 $^{\circ}\text{C}$ une bande située autour de 700 cm^{-1} qui peut être due à une réaction incomplète.

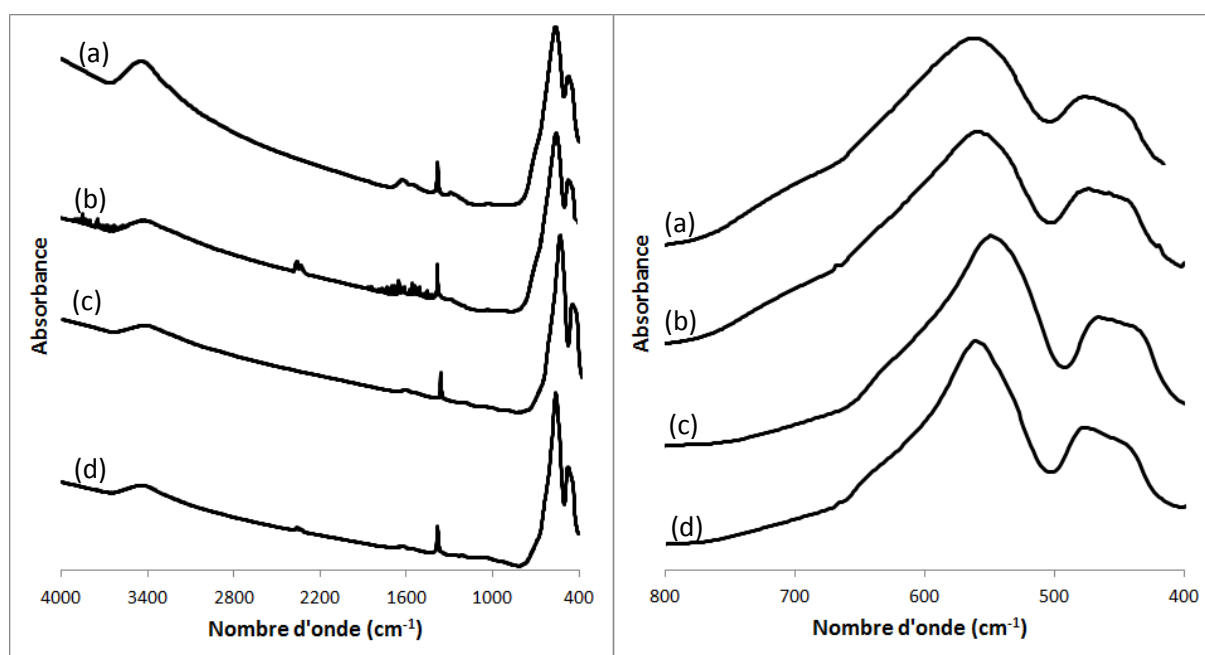


Figure 4.9 : Analyses par spectroscopie infrarouge des produits sortant du filtre - Influence de la température du lit fluidisé : (a) $T_{\text{lit}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $T_{\text{lit}} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $T_{\text{lit}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ et (d) $T_{\text{lit}} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Par ailleurs, nous notons entre 4000 et 800 cm^{-1} , la présence de bandes attribuées aux liaisons de l'eau libre et du CO_2 présent dans l'air, ainsi que celle du nitrate que nous avons attribuée dans le chapitre 3 à l'impureté adsorbée lors du refroidissement avant la filtration.

Les poudres ont également été analysées par thermogravimétrie. Les courbes de la figure 4.10 montrent des pertes de masse de 6,5, 5,1, 3,6 et 3,3 % pour des températures du lit fluidisé respectivement égales à 100, 150, 200 et 250 $^{\circ}\text{C}$. Elles montrent qu'une augmentation de la température de génération du solide entre 100 et 200 $^{\circ}\text{C}$ conduit à une forte diminution

de la perte de masse de l'échantillon. Au-delà de 200 °C, les courbes sont quasi superposées. Nous avons vu dans le chapitre 3 qu'une perte de masse de 3,6 % est attribuée à l'élimination de l'eau libre et de l'impureté correspondant au nitrate adsorbé lors du refroidissement avant filtration. Cette valeur est proche des pertes de masse relevées lors de l'analyse en thermobalance des hématites formées à 200 et 250 °C. Par contre, les courbes à 100 et 150 °C montrent une perte de masse plus élevée que 3,6 % en raison de la décomposition incomplète de la ferrihydrite en hématite dans ces deux conditions.

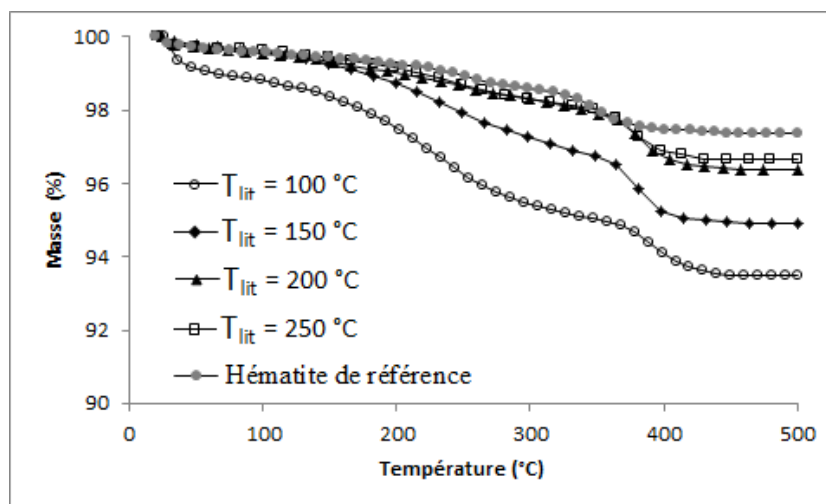


Figure 4.10 : Analyses thermiques des produits sortant du filtre obtenus avec différentes températures du lit fluidisé et de l'hématite de référence.

Par ailleurs, l'analyse thermique des particules d'hématite commerciale, également présentée sur la figure 4.10, montre une perte de masse de 2,6 %. Cette perte de masse, inférieure à celles des hématites formées à 200 et 250 °C, peut être attribuée à l'élimination de l'eau libre et des impuretés.

Pour terminer, nous présentons sur la figure 4.11 et dans le tableau 4.6 l'influence de la température de génération du solide sur la granulométrie des particules sortant du filtre.

Malgré le fait que l'utilisation d'une basse température du lit fluidisé conduise à la formation d'un produit intermédiaire polydisperse contenant des agglomérats dont la taille peut dépasser 100 μm dans le réacteur de génération, on note peu de différence au niveau de la taille des particules récupérées par le filtre. Ceci est directement lié à l'arrêt des particules de taille supérieure à 10 μm par le cyclone. En conséquence, bien que les distributions granulométriques des particules issues d'une étape de génération à 200 et 250 °C soient un peu plus décalées vers les petites tailles que celles des particules issues d'une génération à 100

et 150 °C, le phénomène reste modéré. On notera cependant un petit pic vers 3,8 μm sur les distributions de tailles des températures du lit fluidisé de 100 et 150 °C.

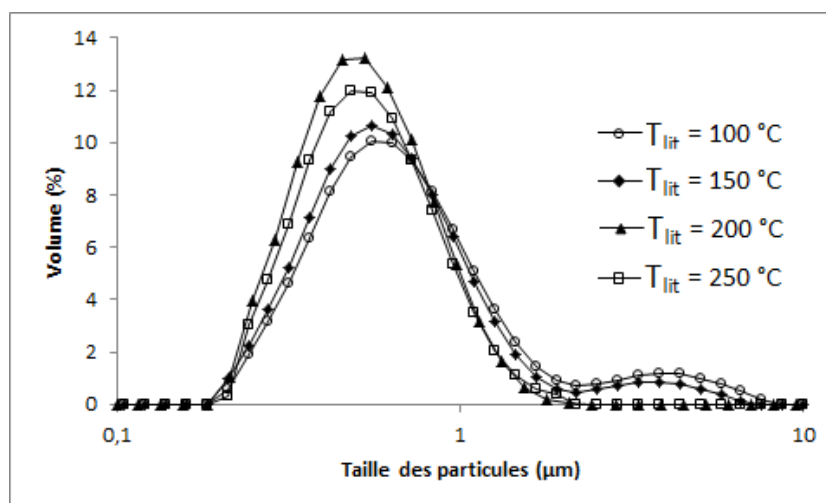


Figure 4.11 : Distributions granulométriques des produits sortant du filtre - Influence de la température de génération du solide.

Température du lit fluidisé (°C)	Taille des particules (μm)	Diamètre moyen, d50 (μm)
100	0,2 - 7,6	0,6
150	0,2 - 6,6	0,6
200	0,2 - 2,1	0,5
250	0,2 - 1,9	0,5

Tableau 4.6 : Influence de la température de génération du solide sur les diamètres des particules sortant du filtre.

Même si la taille moyenne des particules est peu influencée par la température du lit fluidisé et reste, dans tous les cas, bien inférieure à celle de l'hématite commerciale que nous avons prise comme référence ($d_{50} = 4,7 \mu\text{m}$), il est nécessaire de fixer la température de formation du produit intermédiaire, sortant du réacteur à lit fluidisé, à 200 °C car elle permet de former de la ferrihydrite qui conduira à l'hématite la plus pure, sans que cette dernière réaction soit amorcée dans le lit fluidisé (comme cela peut être le cas à 250 °C), c'est-à-dire dans des conditions qui ne sont pas aussi bien contrôlées que dans le four de calcination.

Des photos MEB regroupées dans la figure 4.12 montrent que les particules obtenues avec une température de génération du solide de 200 °C sont constituées de grains

élémentaires de taille nanométrique et de forme sphéroïdale. Ces grains sont peu agglomérés. Les nanoparticules générées par le procédé ont une faible tendance à l'agglomération, sous l'effet des forces de surface interparticulaires. Ceci explique la forme monomodale de la distribution et la faible taille moyenne de ces particules.

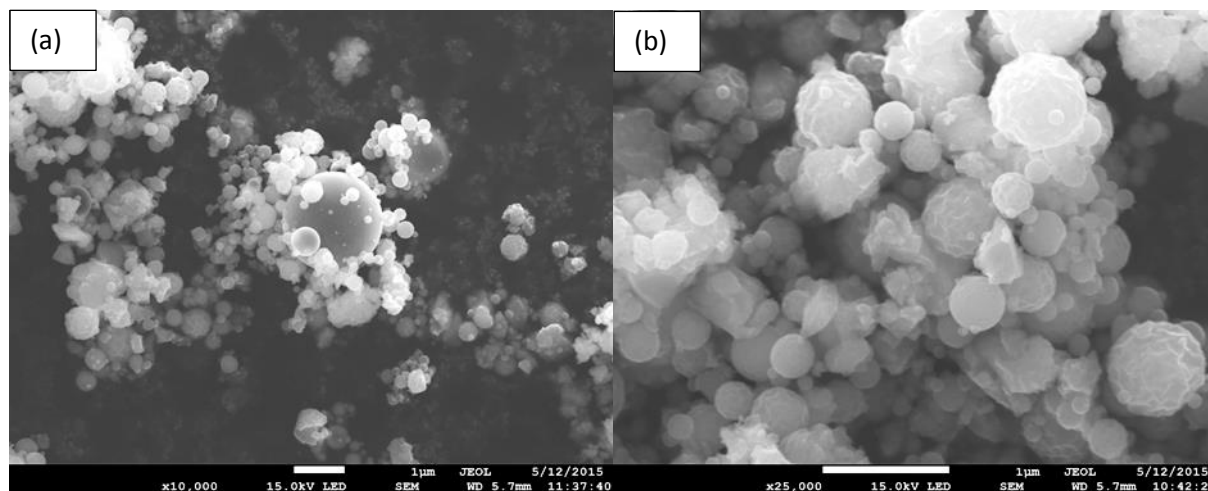


Figure 4.12 : Photos MEB de particules sortant du filtre ($T_{\text{lit}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Agrandissements : (a) * 10000 et (b) * 25000.

4.2.3. Influence de la température de calcination

Afin d'étudier l'influence de la température de calcination sur les propriétés du produit sortant du filtre, nous avons fait varier ce paramètre entre 450 et 550 $^{\circ}\text{C}$ (essais 5 à 7), pour une température du lit fluidisé fixée à 200 $^{\circ}\text{C}$. De plus, pour cette série d'expériences le débit de la solution a été pris égal à une valeur de 0,6 kg.h^{-1} et le cyclone était court-circuité. La totalité des particules formées dans le lit fluidisé était donc acheminée vers le four de calcination.

Les produits sortant du filtre ont été analysés par spectroscopie infrarouge (figure 4.13).

Dans la gamme de nombre d'onde comprise entre 800 et 400 cm^{-1} les spectres infrarouge montrent les deux bandes d'absorption caractéristiques des liaisons Fe-O de l'hématite situées autour de 470 et 560 cm^{-1} . Entre 4000 et 800 cm^{-1} , nous pouvons observer des bandes attribuées aux liaisons du nitrate, de l'eau libre et du CO_2 présent dans l'air.

De plus, nous remarquons sur le spectre du produit obtenu à une température de 450 $^{\circ}\text{C}$ une bande vers 700 cm^{-1} qui peut résulter d'une transformation incomplète de la

ferrihydrite en hématite. En effet, nous avons vu dans le chapitre 3, lors de l'analyse par ATG du nitrate de fer nonahydraté, que la formation de l'hématite est achevée à une température voisine de 500 °C.

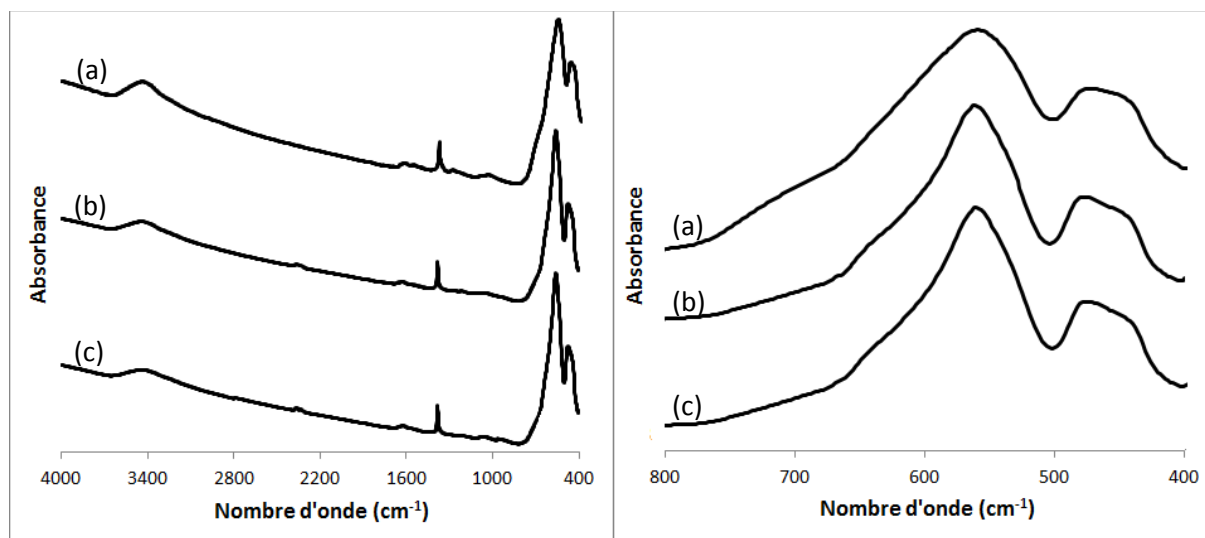


Figure 4.13 : Analyses par spectroscopie infrarouge des produits sortant du filtre - Influence de la température de calcination : (a) 450 °C, (b) 490 °C et (c) 550 °C.

Nous pouvons donc conclure que, dans nos conditions opératoires, il est nécessaire de fixer la température de calcination à 490 °C au moins pour que la décomposition de la ferrihydrite en hématite soit totale.

En outre, nous observons la présence de la bande associée au nitrate adsorbé sur les particules lors des étapes de refroidissement et de filtration placées en aval de la calcination, même pour une température de calcination de 550 °C.

Les produits sortant du filtre ont également été analysés par thermogravimétrie (figure 4.14). Ils perdent 4,7, 3,4 et 3,1 % de leur masse respectivement pour des températures de calcination de 450, 490 et 550 °C. Nous avons vu précédemment qu'une perte de masse de 3,6 % est attribuée à l'élimination de l'eau libre et de l'impureté correspondant au nitrate adsorbé lors du refroidissement avant filtration. Cette valeur est proche des pertes de masse relevées lors de l'analyse en thermobalance des hématites formées par calcination à 490 et 550 °C. Par contre, la courbe à 450 °C est différente des deux autres en raison de la décomposition incomplète de la ferrihydrite en hématite à cette température. La conversion se poursuit lors du traitement en thermobalance.

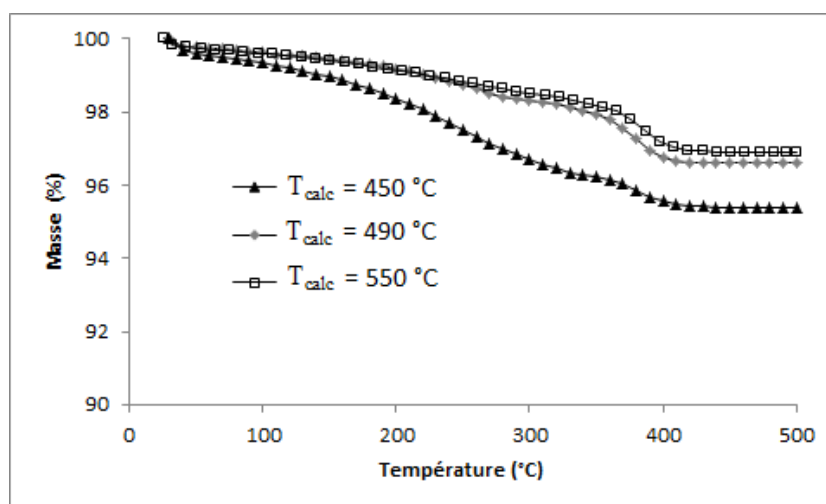


Figure 4.14 : Analyses thermiques des produits sortant du filtre - Influence de la température de calcination.

Certains auteurs se sont aussi intéressés à la caractérisation de l'analyse thermique des particules d'hématite formées. Gadalla et Yu (1990) ont élaboré ces particules par une méthode de synthèse en voie sèche qui se rapproche de notre méthode : le spray pyrolyse, présenté dans le chapitre 1. Ils ont obtenu des particules d'hématite de taille micrométrique à partir d'une solution de nitrate de fer nonahydraté. Le débit de pulvérisation était de $7,45\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et la température du four a varié entre 450 et 810 °C. L'augmentation de la température a permis d'augmenter l'efficacité de la pyrolyse, c'est-à-dire la décomposition totale du précurseur en hématite. Les analyses thermiques de ces particules ont montré qu'elles perdent 21, 7 et 3 % de leur masse respectivement pour des températures de four de 450, 570 et 740 °C. Par contre, l'état cristallin des particules d'hématite n'est obtenu qu'à partir d'une température de 740 °C. En effet, ce type de procédé permet la production de particules d'hématite en une seule étape rapide (évaporation, précipitation et décomposition) ce qui nécessite alors une très haute température. Notre procédé, par contre, est constitué de deux étapes : la première permettant d'effectuer les premières réactions de décomposition du précurseur en ferrihydrite et la deuxième permettant d'effectuer la décomposition de la ferrihydrite en hématite. En conséquence, ces deux étapes favorisent la formation de l'hématite de haute cristallinité à une température de 490 °C.

Les distributions de taille des trois poudres produites au cours de notre étude sont rassemblées sur les figures 4.15 et 4.16.

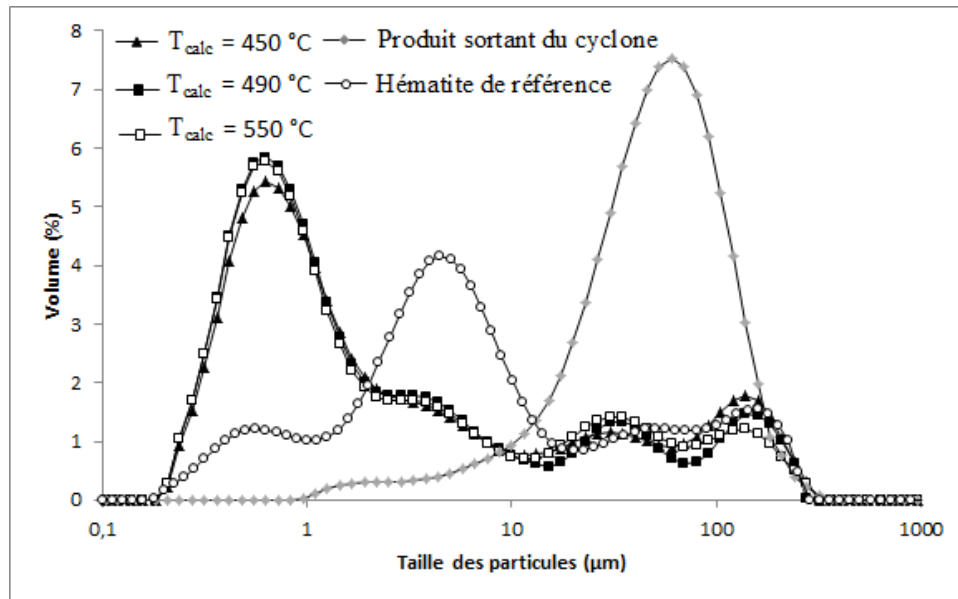


Figure 4.15 : Distributions granulométriques des produits sortant du filtre à différentes températures de calcination, du produit sortant du cyclone et de l'hématite de référence.

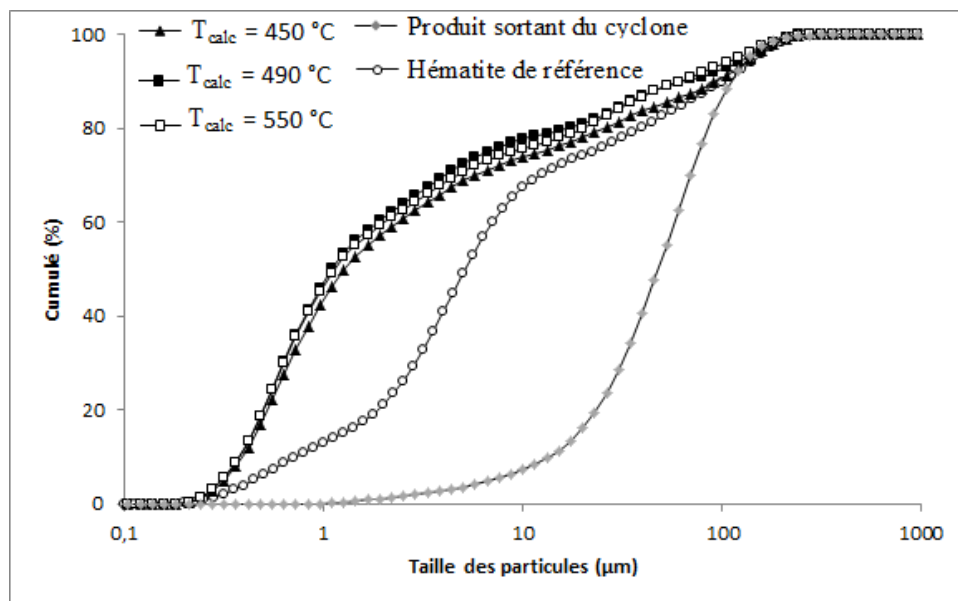


Figure 4.16 : Distributions cumulées des produits sortant du filtre à différentes températures de calcination, du produit sortant du cyclone et de l'hématite de référence.

La figure 4.15 montre que les trois distributions granulométriques des produits sortant du filtre sont très larges et multimodales, comprises entre 0,2 et 316,2 μm avec un diamètre moyen (d_{50}) de $1,2 \pm 0,1$ μm. De plus, elles présentent quatre pics dont les modes sont à 0,6, 3,3, 30,2 et 138,0 μm.

Ces distributions de taille sont totalement différentes de celles présentées dans la partie précédente, relative à l'influence de la température du lit fluidisé sur la taille des particules

d'hématite (taille inférieure à 2 μm et distributions resserrées et monomodales pour une température du lit fluidisé $\geq 200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ceci est dû au fait que lors des expériences présentées ici, le cyclone était court-circuité, contrairement aux expériences précédentes. En conséquence, les gros agglomérats ou les gros fragments issus du film solide entourant les billes de verre (qui ont été formés dans le lit fluidisé) ont été entraînés par l'air de fluidisation vers le four de calcination puis vers le filtre à manches, tout comme les fines particules, alors qu'ils étaient arrêtés par le cyclone lorsque celui-ci fonctionnait pendant les essais précédents.

Pour confirmer ceci, nous avons également reporté sur la figure 4.15, la distribution granulométrique du produit sortant du cyclone ($Q_m = 0.6\text{ kg.h}^{-1}$ et $T_{\text{lit}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$), déjà présentée sur la figure 4.1. La borne supérieure de cette distribution de taille est du même ordre de grandeur que celle des distributions des trois hématites produites aux différentes températures de calcination lorsque le cyclone est court-circuité. Par contre, la borne inférieure est bien plus élevée pour le produit sortant du cyclone, car les particules fines (individualisées ou constituées de petits agglomérats) ont été entraînées vers le four de calcination et ne se sont donc pas retrouvées dans l'échantillon récupéré par le cyclone lorsque celui-ci était en fonctionnement.

En analysant les distributions de taille des trois hématites formées aux différentes températures de calcination et du produit sortant du cyclone présentées sur les figures 4.15 et 4.16, ainsi que les distributions granulométriques de la figure 4.11, on peut donc envisager que :

- sur les distributions granulométriques des trois hématites, le pic dont le mode est le plus faible (0,6 μm) correspond aux fines particules individualisées ou faiblement agglomérées. Le mode de ce pic est d'ailleurs semblable à celui relevé sur la figure 4.11.
- les trois autres pics observés sur les distributions de taille des trois hématites correspondent aux gros agglomérats et fragments normalement arrêtés par le cyclone lorsque celui-ci est en fonctionnement. Néanmoins, on n'observe pas de pic majeur vers 60 μm comme dans le cas du produit sortant du cyclone, mais plusieurs pics à des modes différents. Ceci peut être dû d'une part aux frottements particules – paroi lorsque la suspension gaz – particules traverse le four de calcination et le filtre à manches, et d'autre part à l'effet du traitement

thermique à haute température lors de l'étape de calcination. Ces phénomènes peuvent induire une fragmentation des particules conduisant à la formation de plusieurs populations représentées par ces trois pics.

De plus, en comparant les distributions granulométriques des trois hématites entre elles, nous pouvons constater que la température de calcination n'a pas d'effet significatif sur la distribution de taille des particules. En effet, nous avons vu dans le chapitre 3 que la taille des particules sortant du filtre est prédéfinie par l'étape de génération dans le réacteur à lit fluidisé, qui a lieu dans les mêmes conditions, quelle que soit la température du four de calcination. Or la température de lit fluidisé a été fixée à 200 °C pour ces trois essais.

L'observation de la courbe de distribution granulométrique cumulée du produit retenu par le cyclone (figure 4.16) montre que la majorité des particules a une taille supérieure à 10 μm (93 %). La proportion des particules de taille inférieure à ce seuil est très faible (7 %). Par contre, en sortie du procédé la proportion des particules de taille inférieure au seuil de coupure du cyclone (10 μm) est de l'ordre de 76 %. Les fragments et les gros agglomérats ne présentent donc que 24 % de la population.

Les photos MEB de l'hématite produite à 490 °C, regroupées dans la figure 4.17, confirment cette interprétation, puisqu'on observe des grains individualisés ou peu agglomérés de taille nanométrique, mais aussi de gros agglomérats qui, comme on peut le constater sur les photos (c) et (d) de cette figure, sont constitués de grains collés sur des fragments de film solide détachés des billes de verre. C'est la présence de ces gros fragments microniques qui favorise l'agglomération. En leur absence, l'agglomération des grains élémentaires entre eux reste limitée, comme nous avons pu le constater lors de l'étude sur l'influence de la température du lit fluidisé présentée précédemment et pour laquelle le cyclone fonctionnait.

Nous avons également ajouté sur les figures 4.15 et 4.16 les distributions de taille de l'hématite de référence afin de les comparer à celles de nos produits. La taille des particules du produit commercial est comprise entre 0,2 et 251,8 μm . Ces bornes sont comparables à celles des hématites produites par notre procédé. De plus, la distribution de l'hématite commerciale présente comme la poudre sortant du filtre quatre pics, mais dont les modes sont à 0,6 μm , 4,5 μm , 50,2 μm et 158,9 μm . Cependant, le diamètre moyen (d_{50}) de cette hématite de référence est plus élevé (4,7 μm contre 1,2 μm pour nos produits). Ceci est dû au

fait que la proportion des fines particules du produit sortant de notre procédé, c'est-à-dire celles représentées par le pic dont le mode est de $0,6\ \mu\text{m}$, est plus élevée par rapport à celle de l'hématite commerciale. Autrement dit, la proportion des particules de taille inférieure à $2\ \mu\text{m}$ est de l'ordre de 60 % pour les hématites produites contre 21 % pour l'hématite de référence. Ainsi, même en court-circuitant le cyclone, les phénomènes d'agglomération se produisant lors de l'étape de génération en voie sèche dans le lit fluidisé sont moins importants que ceux ayant lieu dans le procédé utilisé pour fabriquer l'hématite de référence. En outre, la taille des gros fragments formés dans le lit fluidisé est inférieure à celles des agglomérats du produit de référence.

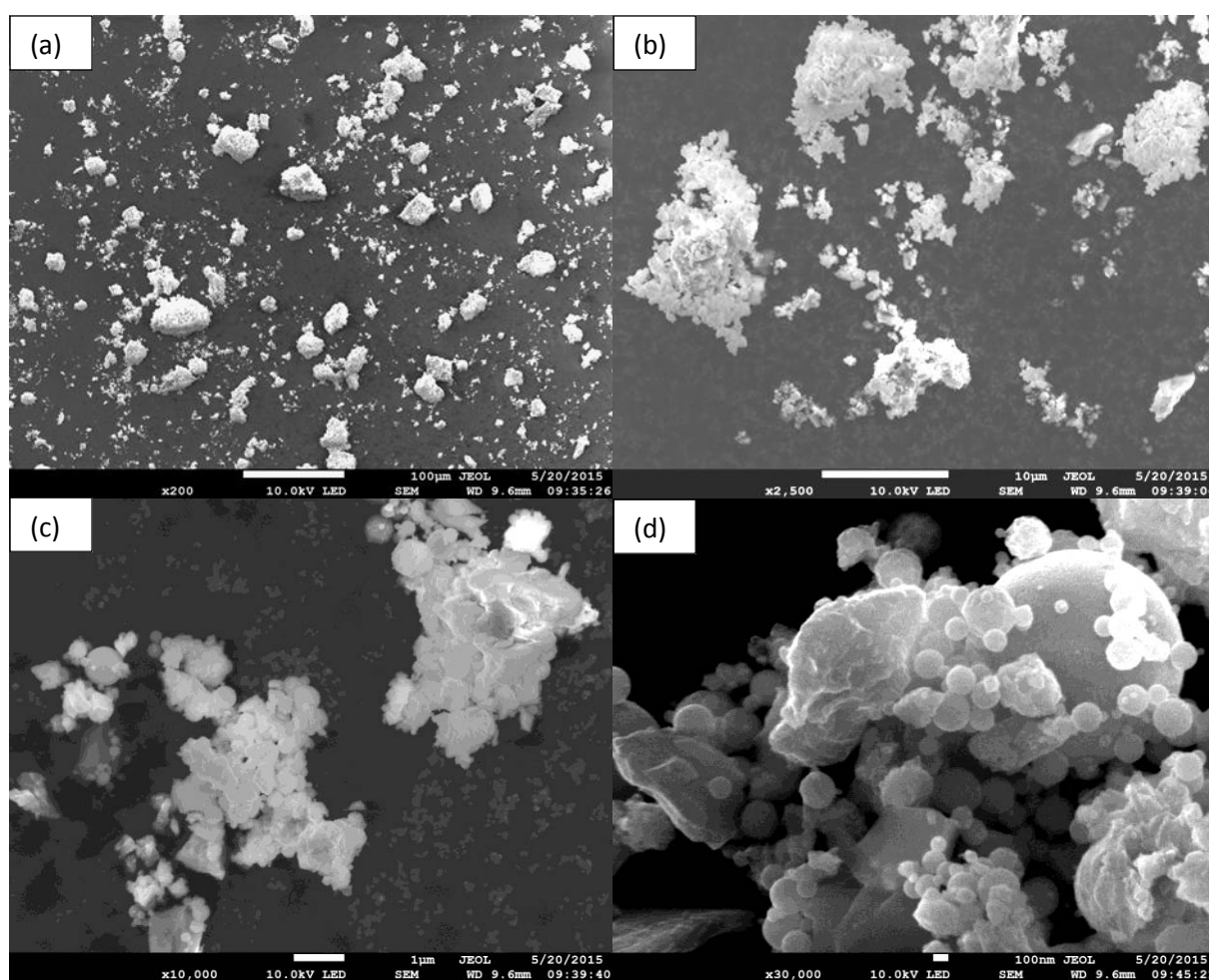


Figure 4.17 : Photos MEB de particules sortant du procédé à une température de calcination de $490\ ^\circ\text{C}$. Agrandissements : (a) $\times 200$, (b) $\times 2500$, (c) $\times 10000$ et (d) $\times 30000$.

Une température de $450\ ^\circ\text{C}$ ne permet pas une transformation complète de la ferrihydrite en hématite. Cependant, une augmentation de la température de calcination de $490\ ^\circ\text{C}$ à $550\ ^\circ\text{C}$ n'a aucune influence sur la composition chimique du produit final. De plus, la température de calcination n'a aucune influence sur la taille des particules. De ces résultats,

on peut conclure qu'il est préférable de travailler à une température de calcination de 490 °C, qui conduit à une hématite de pureté suffisante et qui génère un coût énergétique moins élevé qu'avec une température de 550 °C.

Cette étude combinée à celle présentée sur l'influence de la température du lit fluidisé, nous a permis d'analyser l'effet de l'utilisation du cyclone. En effet, son utilisation permet d'arrêter les grosses particules et de produire de l'hématite ayant une taille nanométrique, alors que s'il est court-circuité, ces grosses particules se retrouvent dans le lot final. On peut alors favoriser la qualité des particules (des particules nanométriques étant intéressantes pour certaines applications comme les cosmétiques) ou la production si des particules nanométriques individualisées ne sont pas spécifiquement recherchées et peuvent être utilisées sous forme agglomérée.

4.2.4. Influence du débit de l'air de fluidisation

L'influence du débit de l'air de fluidisation sur les propriétés de l'hématite a été étudiée pour des valeurs de ce paramètre allant de 40 à 70 m³.h⁻¹ (essais 6, 8, 9 et 10). Au cours de ces expériences, la température du lit fluidisé a été de 200 °C, le débit de la solution de 0,6 kg.h⁻¹, la température à la sortie du four de calcination de 490 °C et le cyclone a été court-circuité.

Les spectres infrarouge des hématites sont présentés sur la figure 4.18. Pour des débits de 40 et 50 m³.h⁻¹ nous n'avons remarqué aucune différence entre les spectres des hématites produites. Par contre, sur les spectres des produits obtenus avec des débits de l'air de 60 et 70 m³.h⁻¹, on observe non seulement les deux bandes associées à l'hématite (vers 470 et 560 cm⁻¹), mais aussi une bande située vers 700 cm⁻¹ qui peut être due à une décomposition incomplète de la ferrihydrite.

Les poudres sortant du filtre ont également été analysées par diffraction aux rayons X (figure 4.19). Les diffractogrammes des produits obtenus avec un débit de l'air de 40 et 50 m³.h⁻¹ montrent des pics de diffraction fins et intenses d'indice de Miller 012, 104, 110, 113, 024, 116, 122, 214, 300, 035 et 022, attribuables à l'hématite (α -Fe₂O₃) (JCPDS 33-0664). Toutefois, leur finesse et leur intensité sont dégradées pour des débits de l'air de fluidisation de 60 et 70 m³.h⁻¹, et nous remarquons la disparition des pics d'indice de Miller 035 et 022. Ceci confirme que la transformation de la ferrihydrite en hématite n'est pas totale lorsque le débit de l'air de fluidisation est élevé. En effet, l'augmentation du débit de l'air de fluidisation

entraîne une réduction du temps de séjour des particules dans le four de calcination, qui peut être insuffisant pour une formation complète de l'hématite lorsque le débit de l'air est trop important.

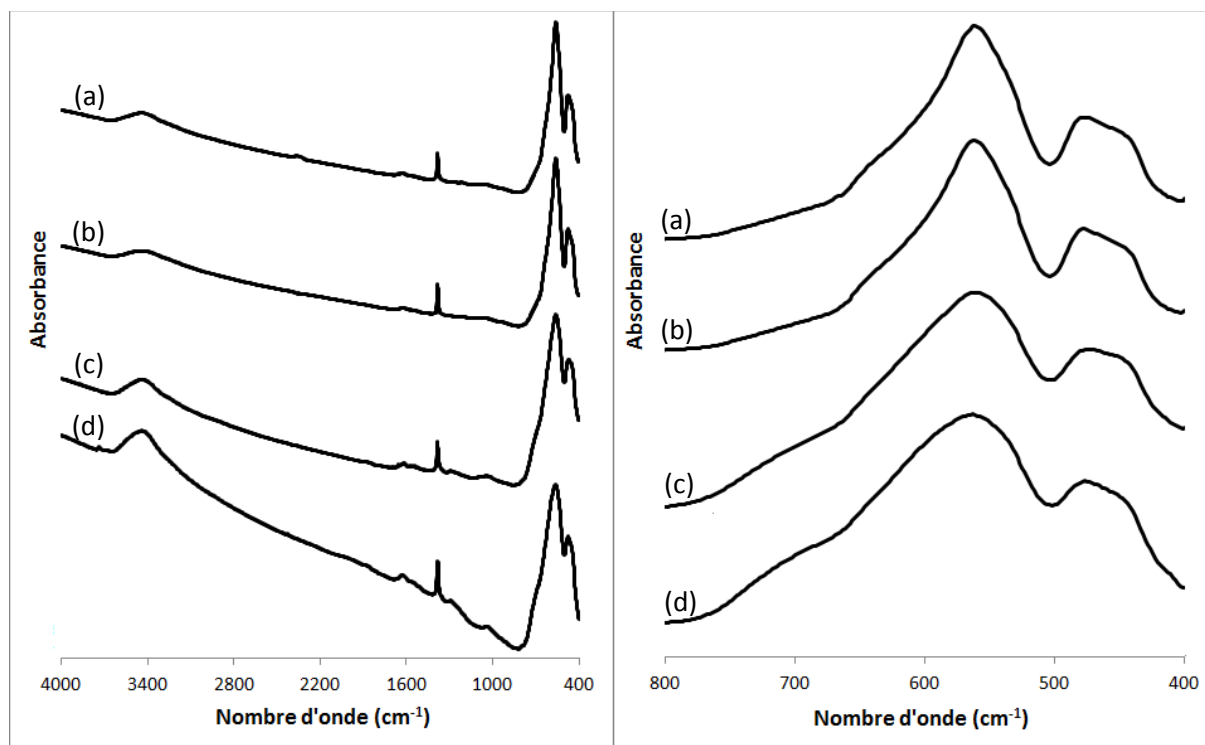


Figure 4.18 : Spectres infrarouge des produits sortant du filtre pour différents débits de l'air de fluidisation : (a) $Q_v = 40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, (b) $Q_v = 50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, (c) $Q_v = 60 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et (d) $Q_v = 70 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Comme dans le chapitre 3, le pic le plus intense (104) des diffractogrammes des hématites produites avec un débit de l'air de 40 et $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ a été exploité afin de calculer par l'équation 2.2 du chapitre 2 la taille moyenne des cristallites constituant les particules. Elle vaut respectivement 51,7 et 49,8 nm. La taille des cristallites obtenue avec un débit de l'air de $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ est donc légèrement inférieure à celle obtenue avec $40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Ceci peut être expliqué par l'effet du temps de séjour sur la taille des cristallites.

Pour ce qui est les travaux présentés dans la littérature, concernant la synthèse de nanoparticules d'hématite en voie sèche, notons par exemple que Hermanek et al. (2007) et Al-Gaashani et al. (2013) ont remarqué qu'une augmentation du temps de séjour conduit à une meilleure cristallinité des produits et à une augmentation de la taille des cristallites.

Par ailleurs, nous avons effectué des analyses en thermobalance des hématites produites aux différents débits de l'air de fluidisation (figure 4.20). Les résultats montrent des pertes de masse de 3,1, 3,2, 5 et 5,9 % pour les débits respectifs de 40, 50, 60 et $70 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Les pertes de masse plus élevées des produits obtenus avec des débits d'air de 60 et 70 m³.h⁻¹ et les différentes vagues observées sur les courbes correspondantes confirment que la synthèse de l'hématite n'est pas achevée pour ces deux forts débits.

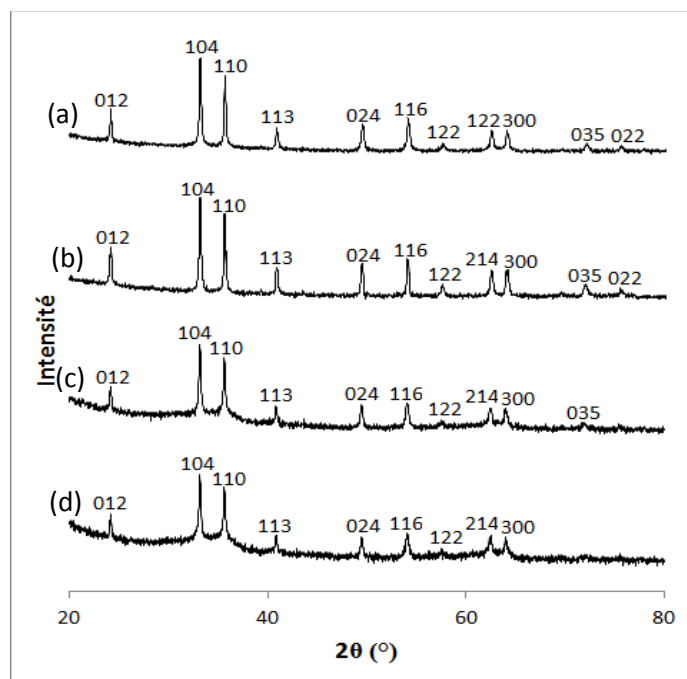


Figure 4.19 : Diffractogrammes des produits sortant du filtre pour différents débits de l'air de fluidisation : (a) 40 m³.h⁻¹, (b) 50 m³.h⁻¹, (c) 60 m³.h⁻¹ et (d) 70 m³.h⁻¹.

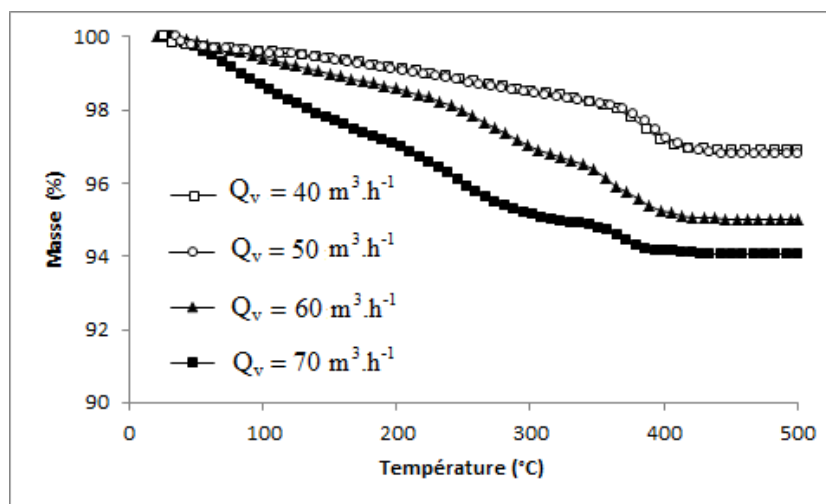


Figure 4.20 : Analyses thermiques des produits sortant du filtre - Influence du débit de l'air de fluidisation.

Les figures 4.21 et 4.22 présentent les distributions de taille des particules pour les différents débits de l'air de fluidisation, ainsi que celle de l'hématite de référence. Quant au tableau 4.7, il rassemble les plages de taille et les diamètres moyens de ces particules.

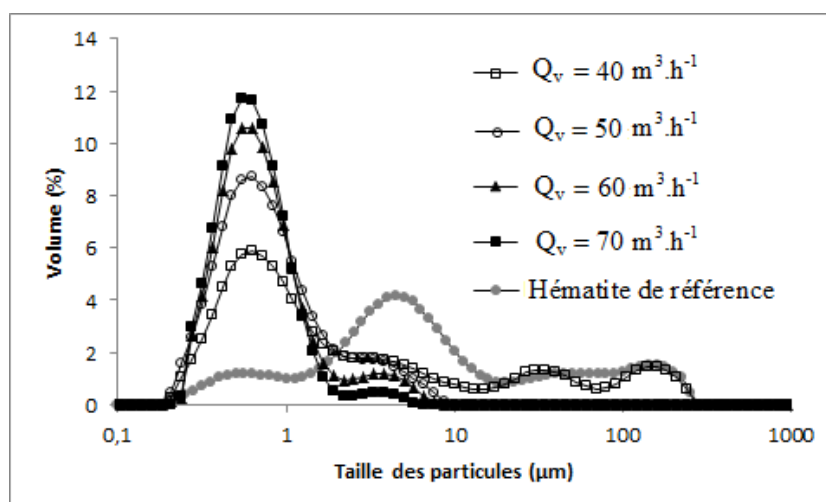


Figure 4.21 : Distributions granulométriques des particules sortant du filtre pour différents débits de l'air de fluidisation ainsi que de l'hématite de référence.

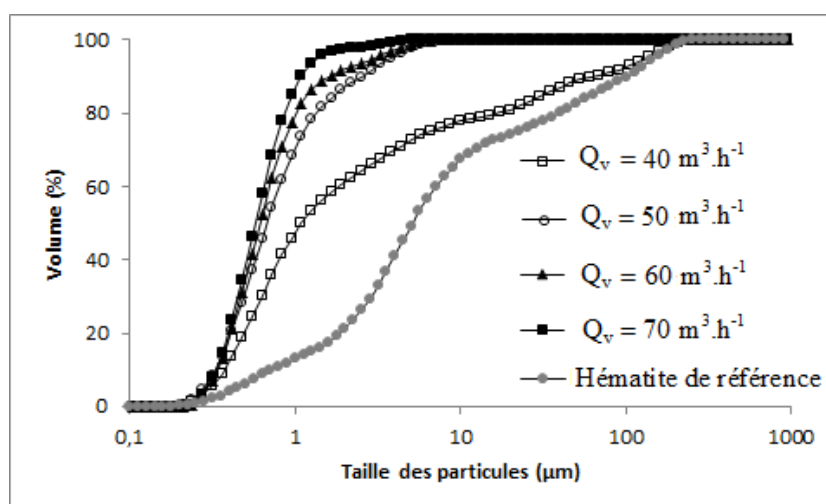


Figure 4.22 : Distributions cumulées des particules sortant du filtre pour différents débits de l'air de fluidisation ainsi que de l'hématite de référence.

Produit	Taille des particules (μm)	Diamètre moyen, d50 (μm)
$Q_v = 40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	0,2 – 316,2	1,2
$Q_v = 50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	0,2 – 8,7	0,7
$Q_v = 60 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	0,2 – 7,6	0,6
$Q_v = 70 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	0,2 – 5,8	0,6
Hématite de référence	0,2 – 251,8	4,7

Tableau 4.7 : Diamètres des particules sortant du filtre pour différents débits de l'air de fluidisation et de l'hématite de référence.

Pour ce qui est de la distribution granulométrique des particules produites avec un débit d'air de $40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (courbe déjà présentée lors de l'étude de l'influence de la température de calcination), on constate que la limite supérieure de la distribution est comparable à celle de l'hématite du commerce. Néanmoins, la taille moyenne de nos particules est plus faible que celle de la référence en raison d'une proportion plus importante de fines dans la poudre que nous avons produite. En effet, la distribution cumulée montre que le produit formé avec un débit d'air de $40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ est constitué de 60 % de particules de taille inférieure à $2 \text{ }\mu\text{m}$ contre 21 % pour le produit de référence.

Lorsque le débit de l'air de fluidisation est augmenté, la taille moyenne des particules diminue. La taille maximale de la distribution est très fortement réduite et la proportion des particules de taille supérieure à $2 \text{ }\mu\text{m}$ diminue de 40 à 14 % lorsque le débit de l'air passe de 40 à $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Cette réduction est plus modérée lorsque le débit augmente à $60 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ puis à $70 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Le lot de particules comprend donc de moins en moins d'agglomérats et de gros fragments. En contrepartie, la proportion du pic de fines particules à un mode de $0,6 \text{ }\mu\text{m}$ est accrue avec le débit d'air. Pour les trois débits les plus élevés, la taille moyenne et la taille maximale des particules sont très inférieures à celles de l'hématite de référence.

Ces résultats sont confirmés par les photos MEB de la figure 4.23. Notons que les agrandissements des photos (c) et (d) ne sont pas identiques car la taille des particules agglomérées est différente. Nous remarquons que les particules obtenues avec un débit de l'air de $40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sont nettement plus agglomérées que celles obtenues à $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (figures 4.23-a et 4.23-b respectivement). Ceci résulte du fait que les fragments de film solide détachés des billes de verre sont moins nombreux et moins gros lorsque le débit de l'air de fluidisation est plus élevé (figures 4.23-c et 4.23-d).

Pour expliquer ces phénomènes observés en granulométries et au MEB, rappelons que nous avons vu dans le chapitre 3 que la taille des particules d'hématite est prédéfinie au cours de l'étape de génération de solide, c'est-à-dire dans le réacteur à lit fluidisé. Or, une augmentation du débit de l'air favorise d'une part le séchage du film liquide formé à la surface des billes de verre et d'autre part le brassage de ces billes. Les nanoparticules de ferrihydrite formées lors de l'étape de génération en lit fluidisé sont alors davantage individualisées lorsque le débit de l'air augmente et les morceaux de film qui se décollent de la surface des billes sont fragmentés plus finement, ce qui réduit l'agglomération des nanoparticules sur ces fragments.

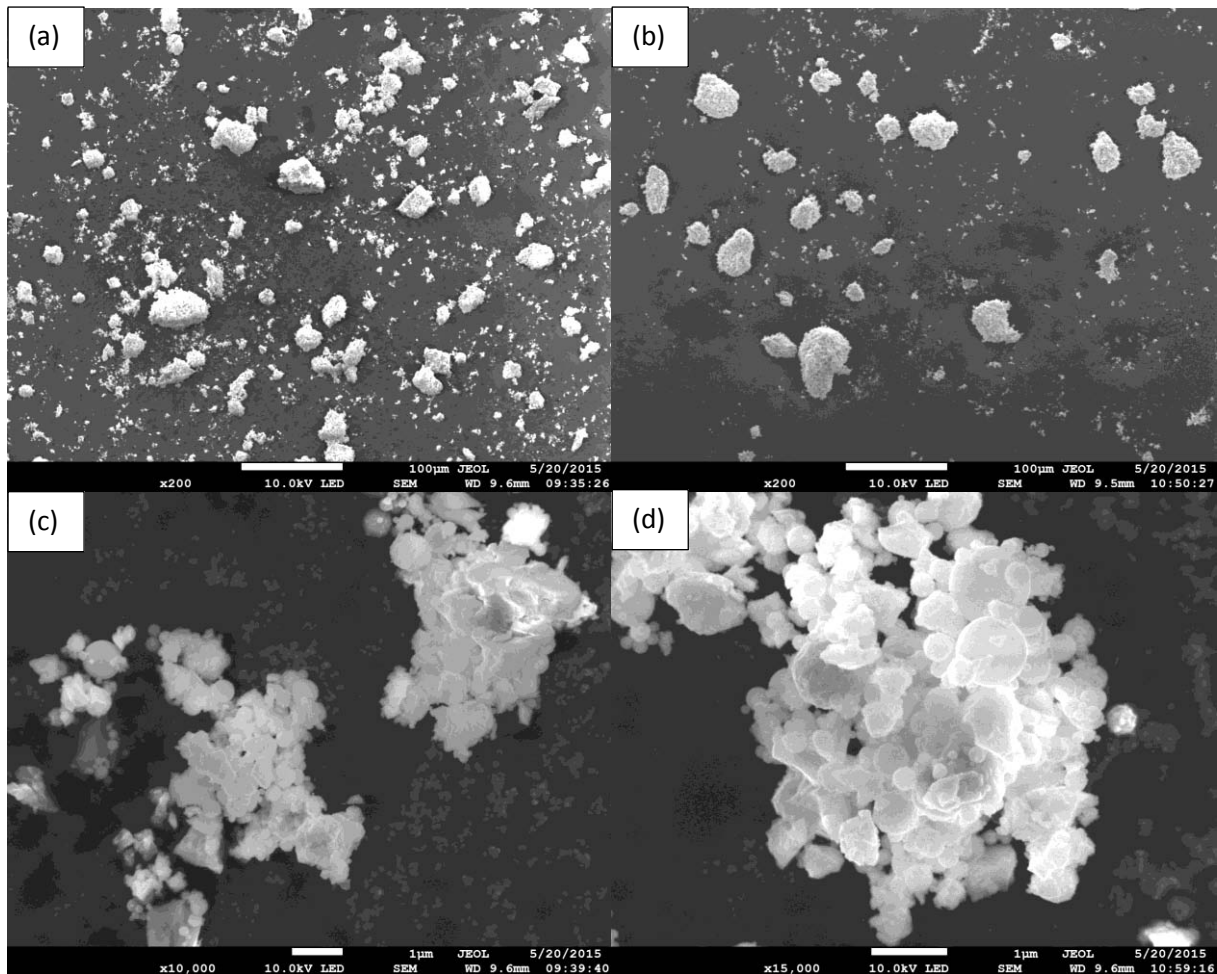


Figure 4.23 : Photos MEB des produits sortant du filtre.

$Q_v = 40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ – agrandissements : (a) * 200 et (c) * 10000.

$Q_v = 50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ – agrandissements : (b) * 200 et (d) * 15000.

Nous avons par la suite étudié les propriétés surfaciques et structurales des deux hématites obtenues avec un débit de l'air de 40 et $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Cette étude n'a pas été réalisée avec les poudres produites en utilisant les deux plus forts débits puisque nous avons montré que la transformation de la ferrihydrite en hématite n'est pas totale.

Pour chacune des deux poudres étudiées, nous avons pris de nombreuses photos MEB à de forts agrandissements puis comme dans le chapitre 3 nous les avons traitées afin de déterminer la distribution de taille des grains élémentaires. La figure 4.24 présente la fréquence en nombre de la taille de ces grains élémentaires pour les deux débits. Cette figure montre que les deux produits présentent une distribution de taille des grains élémentaires large. Cependant, nous remarquons qu'avec l'augmentation du débit de l'air, la fréquence des particules de taille inférieure à 100 nm a augmenté. Ces résultats corroborent les explications

avancées lors de la description de l'effet de l'air de fluidisation sur la taille des particules sortant du filtre.

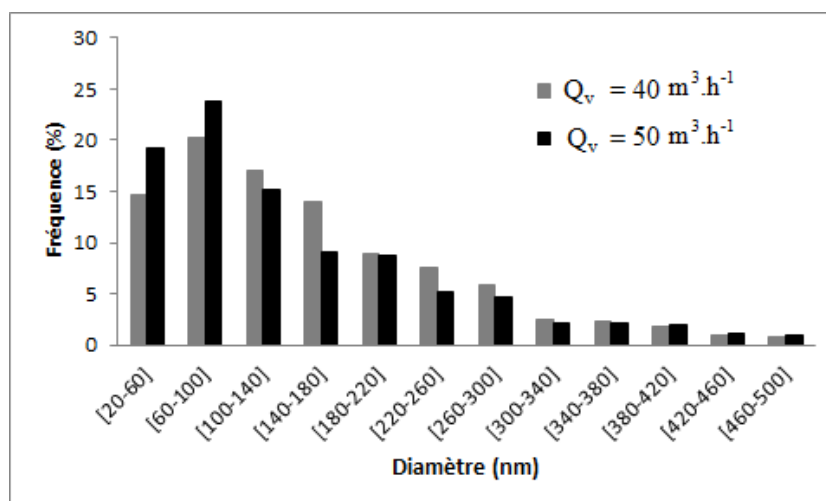


Figure 4.24 : Histogrammes de taille en nombre des grains élémentaires des particules sortant du filtre - Influence du débit de l'air de fluidisation.

Par ailleurs, ces résultats nous permettent de conclure que la taille des particules déterminée par cette méthode est différente de celle des cristallites déterminées à partir des analyses aux rayons X. Par conséquent, comme nous l'avons indiqué dans le chapitre 3, certains grains élémentaires peuvent être formés de plusieurs cristallites agglomérées entre elles.

Les courbes des isothermes d'adsorption-désorption des hématites produites à l'aide du procédé sont présentées dans l'annexe 4.C. Elles présentent des isothermes du type 3 caractéristiques d'un produit cristallin de faible surface spécifique. L'exploitation de ces courbes a conduit aux valeurs de la surface spécifique rassemblées dans le tableau 4.8. Elles montrent que la surface spécifique augmente avec le débit de l'air. Ceci peut être attribué à la diminution de la taille des particules élémentaires.

Le volume total des pores et la porosité interne ont également été évalués et ils sont rassemblés dans le tableau 4.8. Ces résultats montrent que les deux produits sont constitués d'agglomérats de cristallites de faible porosité interne ($\chi = 0,15$).

De plus, à partir de l'équation 3.2 du chapitre 3, le diamètre moyen des particules élémentaires a été estimé (tableau 4.8). La valeur obtenue pour un débit de $40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (76 nm) n'est pas comparable à celle des cristallites d'hématite calculée précédemment à partir des

résultats de l'analyse du produit aux rayons X (51,7 nm). Ce résultat peut être attribué d'une part à l'incertitude concernant la détermination de la surface spécifique et la porosité et d'autre part aux hypothèses émises pour le calcul du diamètre moyen des éléments constituant les particules : particules non poreuses, sphériques et homogènes en taille. Par contre, le diamètre moyen obtenu avec $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (54 nm) est comparable à celui des cristallites d'hématite calculé précédemment (49,8 nm).

Débit de l'air ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	Surfaces spécifiques ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diamètre des particules élémentaires (nm)	Volume des pores ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Porosité interne (-)
40	15	76	0,04	0,15
50	21	54	0,04	0,15

Tableau 4.8 : Propriétés de surface des particules d'hématite – Influence du débit de l'air de fluidisation.

Plusieurs informations découlent de cette étude. L'augmentation du débit de l'air de fluidisation de 40 à $70 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ conduit à la diminution de la taille moyenne des particules et à la formation de moins d'agglomérats. Cependant, dans nos conditions opératoires, il vaut mieux travailler avec un débit de $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, car au-delà de ce débit, la décomposition de la ferrihydrite en hématite est incomplète au cours de l'étape de calcination. Enfin, une élévation du débit de l'air de fluidisation de 40 à $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ génère une augmentation de la surface spécifique des particules d'hématite.

4.2.5. Influence du débit de la solution

Deux expériences ont été réalisées avec des débits de solution de 0,6 et $1,2 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, une température du lit fluidisé de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ et une température de calcination de $490 \text{ }^\circ\text{C}$. Comme pour les études précédentes, le cyclone a été court-circuité (essais 6 et 11).

Les analyses par spectroscopie infrarouge et par diffraction aux rayons X rassemblées dans l'annexe 4.D montrent que les produits obtenus sont de l'hématite. Le débit de la solution n'a pas d'influence sur la composition chimique du produit sortant du filtre. En effet, ces essais ont été effectués à la même température de l'étape de génération du solide ($200 \text{ }^\circ\text{C}$) et à la même température de calcination ($490 \text{ }^\circ\text{C}$). De plus, le débit massique de la solution est

bien inférieur à celui de l'air de fluidisation. En conséquence, le débit des produits gazeux formés lors des réactions est négligeable par rapport à celui de fluidisation et n'entraîne pas de variation significative de celui-ci. Il n'y aura donc un impact ni sur le comportement hydrodynamique du réacteur à lit fluidisé ni sur le temps de passage des particules dans le réacteur de calcination.

Tout comme pour l'étude de l'influence du débit de l'air de fluidisation, à partir du pic (104) des diffractogrammes, nous avons calculé la taille moyenne des cristallites constituant les particules. Cette taille vaut 51,7 nm pour le débit de 0,6 kg.h⁻¹ et 56,2 nm pour le débit de 1,2 kg.h⁻¹.

Nous avons aussi analysé par granulométrie laser les hématites produites pour ces deux débits de la solution (figures 4.25, 4.26 et tableau 4.9).

La gamme de taille des particules est identique, très large et multimodale dans la mesure où le cyclone a été court-circuité, mais le diamètre moyen est supérieur pour le débit le plus élevé. Ceci est dû au fait que la formation de gros fragments est favorisée par une augmentation du débit pulvérisé, ce que confirment les photos (a) et (b) de la figure 4.27. Avec un débit de la solution de 0,6 kg.h⁻¹, nous observons la présence de fragments décollés de la surface des billes de verre, sur lesquels sont agglomérées des particules élémentaires sphériques. Mais pour un débit de 1,2 kg.h⁻¹, ces fragments décollés des billes sont plus nombreux car l'épaisseur du film formé autour des billes de verre est supérieure pour un fort débit de solution. Sur les courbes de distribution granulométrique cumulée (figure 4.26), la proportion de fines particules libres s'en trouve alors diminuée par rapport au plus faible débit, alors que celle des particules de taille comprise entre 10 et 316,2 µm est supérieure. La proportion de cette dernière population augmente de 22 à 41 % lorsque le débit passe de 0,6 à 1,2 kg.h⁻¹.

Pour confirmer que la présence des gros fragments détachés des billes favorise l'agglomération des fines sur ceux-ci, nous avons effectué un essai avec un débit de 1,2 kg.h⁻¹ en faisant cette fois fonctionner le cyclone (essai 12). La distribution granulométrique correspondante est rapportée sur la figure 4.28, sur laquelle nous avons ajouté la distribution granulométrique obtenue pour un débit de 0,3 kg.h⁻¹ (essai 3), les autres conditions opératoires étant identiques.

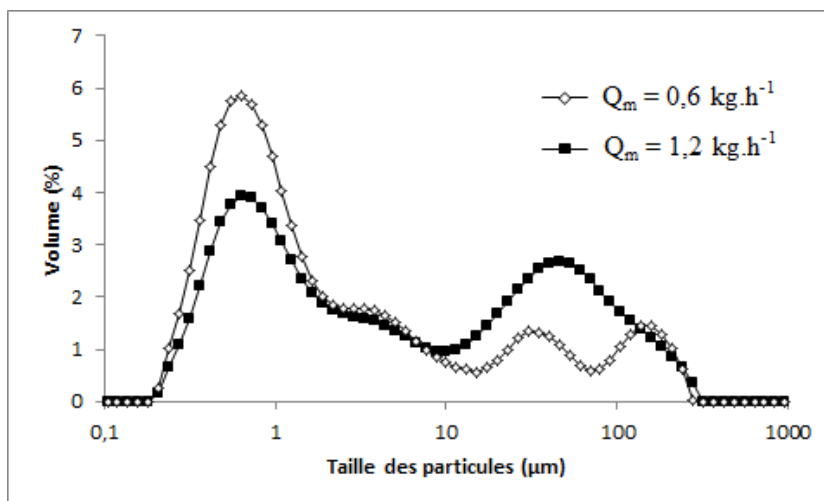


Figure 4.25 : Distributions granulométriques des produits obtenus avec différents débits de la solution - Cyclone court-circuité.

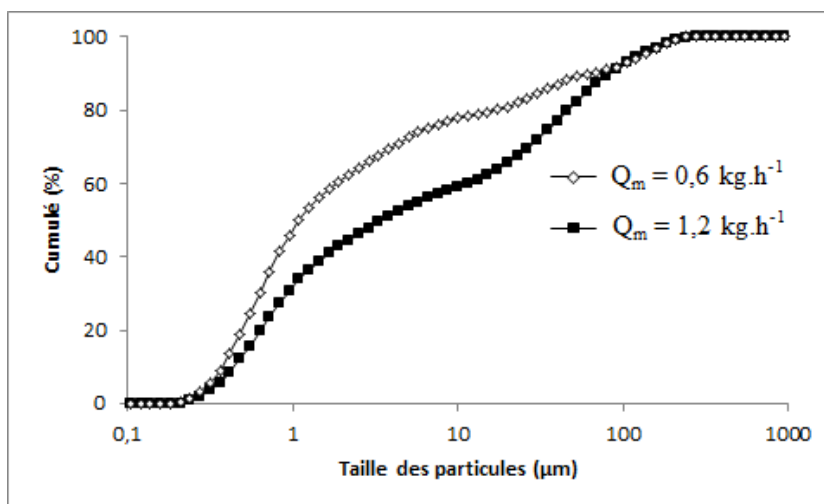


Figure 4.26 : Distributions granulométriques cumulées des produits obtenus avec différents débits de la solution - Cyclone court-circuité.

Débit de la solution (kg.h ⁻¹)	Taille des particules (μm)	Diamètre moyen d50 (μm)
0,6	0,2 – 316,2	1,2
1,2	0,2 – 316,2	3,5

Tableau 4.9 : Influence du débit de la solution sur les gammes de taille et les diamètres moyens des particules sortant du procédé.

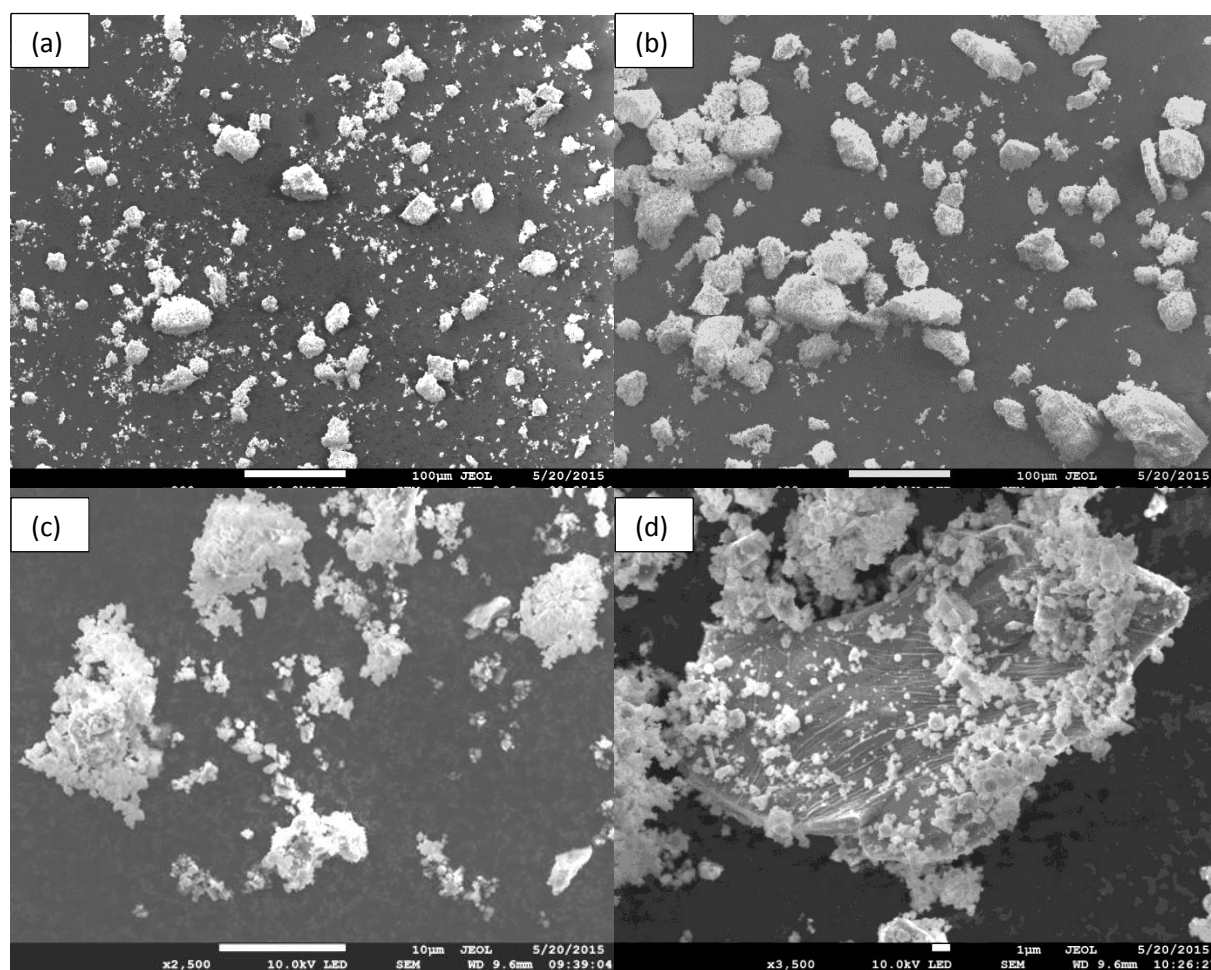


Figure 4.27 : Photos MEB des produits sortant du filtre - Influence du débit de la solution.

$Q_m = 0,6 \text{ kg.h}^{-1}$ -agrandissements : (a) * 200 et (c) *2500.

$Q_m = 1,2 \text{ kg.h}^{-1}$ -agrandissements : (b) * 200 et (d) *3500.

La taille des particules obtenues avec un débit de $0,3 \text{ kg.h}^{-1}$ est comprise entre $0,2$ et $2 \text{ }\mu\text{m}$ avec un diamètre moyen de $0,5 \text{ }\mu\text{m}$. Quant à celle obtenue à $1,2 \text{ kg.h}^{-1}$, elle est comprise entre $0,2$ et $7,5 \text{ }\mu\text{m}$ avec un diamètre moyen de $0,6 \text{ }\mu\text{m}$. La distribution granulométrique des particules obtenues avec le débit de $1,2 \text{ kg.h}^{-1}$ est un peu plus décalée vers les grandes tailles que celles des particules obtenues avec le débit de $0,3 \text{ kg.h}^{-1}$ et présente un petit pic d'agglomérats vers $4,4 \text{ }\mu\text{m}$ qui peut être attribué à la présence de petits fragments de film solide qui n'ont pas été arrêtés par le cyclone ou à des agglomérats de grains élémentaires. Les photos MEB présentées sur la figure 4.29 confirment ces constations. En effet, nous observons que les particules sont constituées de grains élémentaires de taille nanométrique. Ces particules ont la même structure et la même morphologie que celles obtenues avec un débit de la solution de $0,3 \text{ kg.h}^{-1}$ et présentées précédemment sur la figure 4.12. On observe néanmoins une agglomération des grains légèrement plus importante pour le débit le plus

élevé, mais ce phénomène reste modéré et la distribution de taille des particules formées est satisfaisante pour des applications nécessitant des fines particules. En effet, une augmentation de ce débit peut réduire la vitesse de séchage, ce qui entraîne un accroissement de l'humidité résiduelle de la phase solide. Ces phénomènes génèrent une création plus importante de ponts liquides plus résistants entre les particules élémentaires, favorisant ainsi la formation d'agglomérats. Toutefois, les gros fragments détachés des billes de verre sont beaucoup plus nombreux avec le fort débit, ce qui se traduit par une perte plus importante de produit au niveau du cyclone.

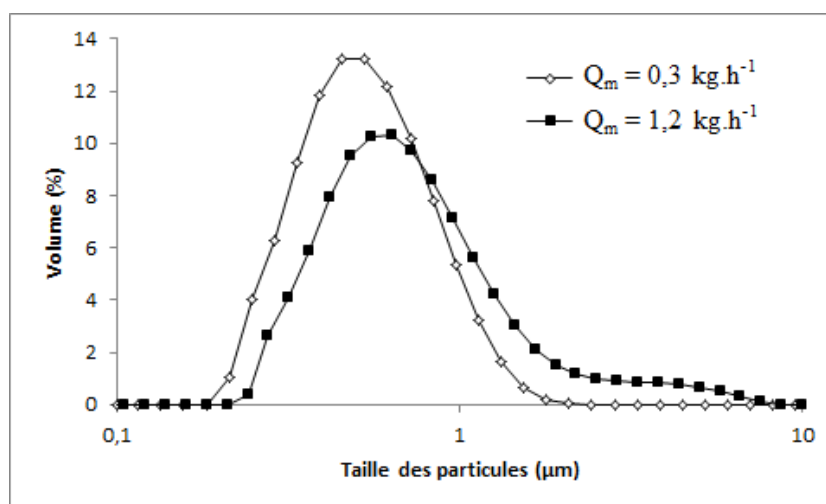


Figure 4.28 : Distributions granulométriques des particules obtenues avec différents débits de la solution – Cyclone en fonctionnement.

Enfin, les grandes différences d'une part entre les distributions granulométriques mesurées pour le même débit de $1,2 \text{ kg.h}^{-1}$ sans et avec le cyclone (figure 4.25 sans cyclone et figure 4.28 avec cyclone) et d'autre part entre les photos MEB (figure 4.27 sans cyclone et figure 4.29 avec cyclone) permettent de conclure que c'est bien la présence de gros fragments issus du film solide créé autour des billes de verre qui est à l'origine de la formation de gros agglomérats qui sont constitués de grains élémentaires collés sur ces fragments. En l'absence de ceux-ci, l'agglomération entre nanoparticules reste modérée.

En outre, nous avons effectué les analyses de la composition chimique (spectroscopie infrarouge et diffraction aux rayons X) des produits obtenus avec ces deux dernières expériences. Les résultats de ces analyses ont confirmé que, comme pour les deux autres expériences de l'étude de l'influence du débit de la solution, les produits obtenus sont de

l'hématite. De plus, la taille des cristallites déterminée par les analyses aux rayons X est de 46,8 et 53 nm respectivement pour un débit de 0,3 et 1,2 kg.h⁻¹.

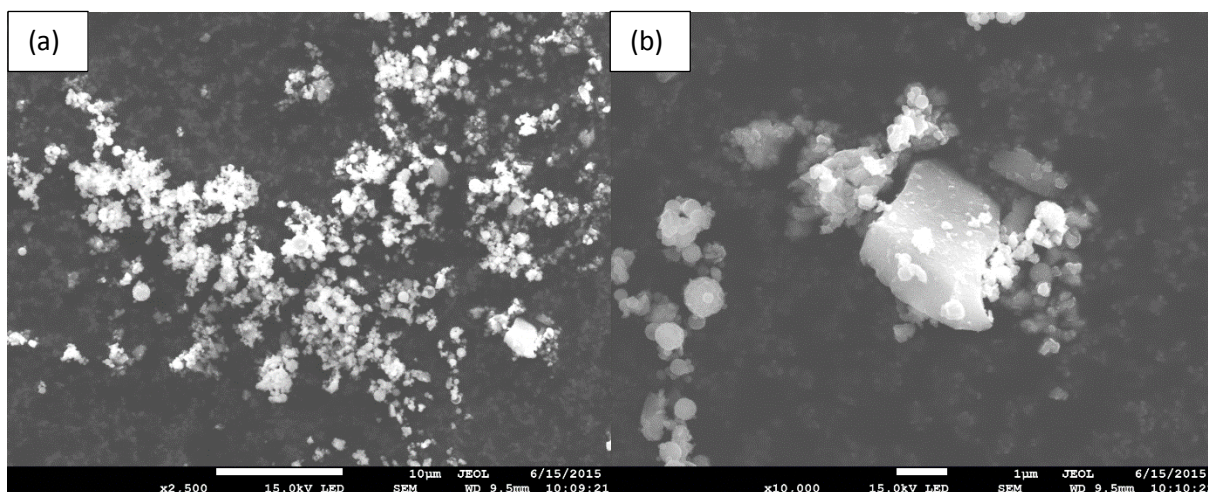


Figure 4.29 : Photos MEB de particules sortant du filtre obtenues avec un débit de la solution de 1,2 kg.h⁻¹ - Cyclone en fonctionnement. Agrandissements : (a) * 2500 et (b) * 10000.

Par ailleurs, comme lors de l'étude de l'influence du débit de l'air de fluidisation, nous avons déterminé la distribution de taille en nombre des grains élémentaires et ceci a été effectué pour les expériences réalisées avec le cyclone court-circuité et celles réalisées avec le cyclone en fonctionnement (figure 4.30).

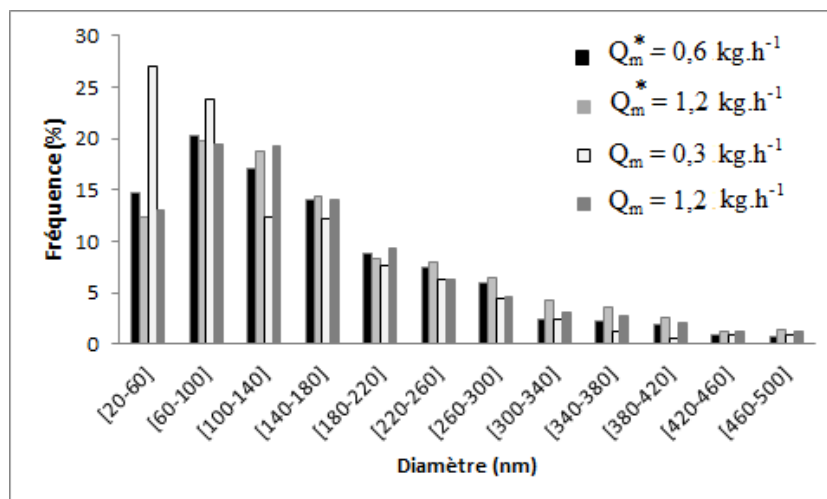


Figure 4.30 : Influence du débit de la solution sur la distribution de taille en nombre des particules élémentaires sortant du procédé. *Cyclone court-circuité.

Les distributions de taille des grains élémentaires obtenues pour les différentes expériences sont larges, avec une majorité de grains de taille inférieure à 180 nm. Les distributions sont semblables pour les débits de 0,6 et 1,2 kg.h⁻¹. De plus, avec le débit de 1,2

kg.h⁻¹, que le cyclone fonctionne ou soit court-circuité, les distributions sont également similaires, dans la mesure où nous avons vu que la taille des grains est définie lors de la synthèse en lit fluidisé, dans lequel les conditions opératoires sont les mêmes, que le cyclone fonctionne ou non. Par contre, avec le débit le plus faible (0,3 kg.h⁻¹) nous avons obtenu une population de nanoparticules de taille inférieure à 100 nm plus importante (51 %) qu'avec les débits plus élevés. Ici encore, cette taille des nanoparticules est prédéfinie au cours de l'étape de génération du solide. Ainsi une diminution du débit de la solution peut conduire à une vitesse rapide de séchage du film qui limitera le grossissement des grains élémentaires. La taille de ceux-ci sera alors plus faible. Par ailleurs, la taille des grains élémentaires déterminée par cette méthode est différente de celle des cristallites déterminées à partir des analyses aux rayons X. Comme nous l'avons vu précédemment, ces grains élémentaires peuvent être formés d'agglomérats de cristallites.

Les courbes des isothermes d'adsorption-désorption des hématites produites à l'aide du procédé sont présentées dans l'annexe 4.E. Elles présentent des isothermes du type 3 caractéristiques d'un produit cristallin de faible surface spécifique.

Comme pour l'étude de l'influence du débit de l'air de fluidisation, la surface spécifique des produits et le diamètre moyen des particules élémentaires ont été estimés et ils sont répertoriés dans le tableau 4.10. Dans le cas où le cyclone est court-circuité, on obtient la même surface spécifique pour les deux débits. Ce phénomène peut être attribué à la présence d'une grande population des particules de taille microniques. Cependant, dans le cas où on fait fonctionner le cyclone, la surface spécifique diminue légèrement avec l'augmentation du débit de la solution, ce qui peut résulter d'une augmentation de la taille des particules élémentaires.

Enfin, le volume total des pores ainsi que la porosité interne des particules ont été déterminés (tableau 4.10). Les différents produits ont un volume total des pores très faible (0,04 cm³.g⁻¹). Comme nous l'avons vu précédemment, ces produits sont constitués d'agglomérats de cristallites qui sont mésoporeux, avec une porosité interne de 0,15.

Débit de la solution (kg.h ⁻¹)	Surfaces spécifiques (m ² .g ⁻¹)	Diamètre des particules élémentaires (nm)	Volume des pores (cm ³ .g ⁻¹)	Porosité interne (-)
0,6*	15	76	0,04	0,15
1,2*	15	76	0,04	0,15
0,3	24	47	0,04	0,15
1,2	17	67	0,04	0,15

Tableau 4.10 : Propriétés de surface des particules d'hématite. *Cyclone court-circuité.

4.3. Conclusions

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats d'une étude expérimentale portant sur l'influence des températures de génération du solide et de calcination, ainsi que des débits de l'air de fluidisation et de la solution sur les propriétés des produits sortant du procédé. Les expériences ont été menées pour la plupart en court-circuitant le cyclone. En conséquence, les fragments de taille supérieure au seuil de coupure du cyclone (10 µm), qui étaient arrêtés par celui-ci lors des expériences présentées dans le chapitre 3, sont ici transportés vers les zones de calcination et de filtration, au même titre que les fines particules, et se retrouvent donc dans l'échantillon final récupéré au filtre à manches.

L'étude de l'influence des conditions opératoires sur les propriétés du produit sortant du réacteur de génération du solide nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- le débit de la solution est un paramètre clé au cours de l'opération car il augmente la capacité de production. L'augmentation de ce paramètre ne modifie pas la composition chimique du produit intermédiaire sortant de l'étape de génération (la ferrihydrite). Cependant, elle conduit à un accroissement de la taille des fragments détachés de la surface des billes. En effet, une augmentation de ce débit, en réduisant la vitesse de séchage, induit un accroissement de l'épaisseur du dépôt solide à la surface des billes de verre. La brisure de ce film solide produit des fragments compacts, sous l'effet de l'agitation du milieu.
- une élévation du débit de l'air de fluidisation n'a pas d'incidence sur la composition chimique du produit sortant de l'étape de génération du solide. Au contraire de l'effet du débit de la solution, l'augmentation de celui de l'air permet de réduire la taille des

fragments. Ceci est attribué à une diminution du temps de passage des billes de verre dans la zone de pulvérisation et à l'augmentation de l'agitation, favorisant le broyage des fragments.

- une variation de la température de génération du solide modifie la composition chimique du produit sortant du réacteur de génération. Le produit obtenu à 200 °C est constitué essentiellement de ferrihydrite. Cependant, à 100 et 150 °C les réactions ne sont pas complètes et nous n'obtenons pas ce composé. Au-delà de 200 °C, la transformation de la ferrihydrite en hématite est amorcée dans le lit fluidisé. Par ailleurs, une augmentation de cette température conduit à une diminution de la taille des plus gros fragments. Tout comme pour l'étude de l'influence des débits de l'air de fluidisation et de la solution, ceci peut être attribué à l'effet de la température sur la vitesse de séchage et sur l'épaisseur du dépôt solide à la surface des billes de verre.

Lors de l'étape de calcination, la variation des conditions opératoires a également un effet déterminant sur les propriétés du produit sortant du filtre :

- L'utilisation du cyclone à la sortie du lit fluidisé de génération permet d'éliminer les particules de taille supérieure à 10 μm et d'obtenir, à la sortie du filtre à manche métallique, un produit dont la distribution est monomodale et de taille moyenne égale à 0,6 μm .
- une température de génération du solide de 100 et 150 °C ne permet pas d'obtenir de l'hématite comme produit final, ce qui impose de fixer cette température à 200 °C au moins. En effet, travailler avec un débit volumique de l'air de fluidisation constant tout en réduisant la température du lit fluidisé, conduit à une augmentation du débit massique à l'entrée du four de calcination. Ceci génère une réduction du temps de séjour du mélange gaz-particules et une augmentation de la longueur de la zone de mise en régime thermique dans le four de calcination.
- Pour ce qui est de la température de calcination, une valeur de 450 °C n'est pas suffisante car elle ne permet pas d'obtenir une décomposition complète de la ferrihydrite en hématite. Il faut fixer la température en sortie du four de calcination à 490 °C pour que la transformation soit achevée. Par contre, une température supérieure n'a aucune influence sur la composition chimique de l'hématite produite. Concernant la granulométrie des particules, ce paramètre n'a pas d'effet car la taille et

la distribution de taille des particules sont prédéfinies essentiellement au cours de l'étape de génération du solide, c'est-à-dire dans le réacteur à lit fluidisé.

- une augmentation du débit de l'air de fluidisation de 40 à 50 m³.h⁻¹ ne conduit pas à une modification de la composition chimique du produit au cours de l'étape de calcination. Par contre, au-delà de 50 m³.h⁻¹ la décomposition de la ferrihydrite en hématite est incomplète. Ce phénomène peut être attribué à l'effet du débit de l'air de fluidisation sur le temps de séjour des particules dans le réacteur de calcination. Ce paramètre influence aussi la taille des particules sortant du filtre. En effet, celle-ci est prédéfinie dans le réacteur de génération du solide. Ainsi, une augmentation du débit de l'air conduit à la formation de nanoparticules davantage individualisées et à une fragmentation plus fine des morceaux de film détachés des billes de verre. La taille des particules d'hématite diminue donc lorsqu'on augmente le débit de l'air de fluidisation. Ainsi, accroître le débit de l'air de 40 à 50 m³.h⁻¹ permet de diminuer la proportion de particules de taille supérieure à 2 µm de 40 à 14 %.
- une variation du débit de la solution ne modifie pas la composition chimique des produits sortant du procédé. Par contre, elle a un effet sur la taille des particules d'hématite qui augmente avec ce paramètre. En effet, celle-ci est prédéfinie dans le réacteur de génération. Ainsi, un débit élevé de solution favorise la formation de gros fragments dans le réacteur à lit fluidisé. L'agglomération des nanoparticules sur ces fragments est également plus importante, tout comme la taille des grains élémentaires, en raison d'une vitesse de séchage plus lente.

En conséquence, pour favoriser la qualité des particules, autrement dit, pour obtenir des nanoparticules individualisées ou peu agglomérées entre elles, il est nécessaire de faire fonctionner le cyclone en aval du réacteur de génération du solide et de fixer un débit de la solution à 0,3 kg.h⁻¹, un débit de l'air de fluidisation à 50 m³.h⁻¹, une température de génération du solide à 200 °C et une température de calcination à 490 °C. Par contre, dans le cas où l'objectif est d'augmenter la production, il vaut mieux court-circuiter le cyclone et fixer les mêmes conditions opératoires, excepté le débit de la solution qui devra être de 0,6 kg.h⁻¹.

Chapitre 5

Caractérisation des mécanismes réactionnels

Sommaire

Partie 1. Mise au point bibliographique : mécanisme de décomposition du nitrate de fer nonahydraté	175
5.1.1. Mécanismes à deux étapes.....	177
5.1.2. Mécanismes à trois étapes	178
5.1.3. Mécanisme à sept étapes	181
5.1.4. Synthèse des résultats bibliographiques	183
Partie 2. Décomposition de la poudre de nitrate de fer nonahydraté	185
5.2.1. Etude par ATG-ATD	187
5.2.1.1. Courbes ATG-ATD et définition des étapes de décomposition du nitrate de fer nonahydraté .	187
5.2.1.2. Evolution de la composition chimique du produit au cours de sa transformation	189
5.2.1.3. Analyse des résultats et comparaison avec les mécanismes proposés dans la bibliographie ...	194
5.2.1.4. Synthèse des résultats obtenus en ATG sur la poudre	200
5.2.2. Etude à l'aide d'un four à moufle	201
5.2.2.1. Conditions opératoires	201
5.2.2.2. Evolution de la masse	202
5.2.2.3. Evolution de la composition chimique et de la morphologie de la poudre au cours de sa transformation	206
5.2.2.4. Comparaison avec les résultats bibliographiques	215
5.2.2.5. Synthèse des résultats sur la poudre traitée dans le four à moufle	217
5.2.3. Résultats obtenus avec la veine de séchage.....	217
5.2.3.1. Présentation des conditions opératoires	217
5.2.3.2. Cas de référence : séchage de l'eau	218
5.2.3.3. Traitement de la poudre de nitrate de fer nonahydraté dans la veine de séchage	220
5.2.3.3.1. Présentation des résultats d'un essai type	221
5.2.3.3.2. Effet de la température de l'air.....	224
5.2.3.3.3. Effet de la masse de l'échantillon	227
5.2.3.4. Synthèse des résultats sur la poudre traitée dans la veine de séchage	228
5.2.4. Synthèse des résultats obtenus sur la caractérisation des mécanismes de décomposition de la poudre	228
Partie 3. Décomposition de la solution de nitrate de fer nonahydraté.....	231
5.3.1. Etude à l'aide du four à moufle	233
5.3.1.1. Conditions opératoires	233
5.3.1.2. Evolution de la masse	233
5.3.1.3. Evolution de la morphologie et de la composition.....	235
5.3.1.4. Amorce d'un mécanisme réactionnel.....	238
5.3.2. Résultat de l'essai mené en ATG-ATD.....	240
5.3.2.1. Conditions opératoires	240
5.3.2.2. Evolution de la masse	240
5.3.3. Traitement de la solution dans la veine de séchage	243
5.3.3.1. Conditions opératoires	243
5.3.3.2. Présentation des résultats d'un essai type	244
5.3.3.3. Effet de la vitesse de l'air.....	247
5.3.3.4. Effet de la température	248
5.3.3.5. Effet de la masse de l'échantillon et de la fraction massique	250
5.3.4. Synthèse des résultats obtenus sur la solution	252

Partie 4. Synthèse des résultats et conclusions.....	255
5.4.1. Décompositions en ATG-ATD.....	257
5.4.2. Décompositions dans le four à moufle	259
5.4.2. Comparaison entre les résultats sur le séchage de la poudre et sur celui de la solution dans la veine de séchage	262
5.4.3. Proposition d'un mécanisme réactionnel	264
5.4.3. Adaptation du mécanisme réactionnel au procédé	266
5.4.3.1. Mécanisme réactionnel dans le réacteur de génération du solide	266
5.4.3.2. Mécanisme réactionnel dans le réacteur de calcination	269
5.4.4. Conclusions	270

Dans le chapitre 3, nous avons montré que nous produisons de l'hématite à l'aide du procédé en voie sèche mettant en œuvre un réacteur à lit fluidisé combiné à un réacteur de calcination. A la sortie du lit fluidisé, nous avons obtenu la ferrihydrite comme produit intermédiaire.

Dans le chapitre 4, nous avons montré que la température de l'étape de génération du solide peut modifier la composition chimique du produit sortant du réacteur à lit fluidisé, et que c'est avec une température de 200 °C que nous obtenons la ferrihydrite. De plus, un choix adéquat des températures de génération du solide (200 °C) et de calcination (490 °C) permet d'obtenir de l'hématite pure comme produit final sortant du procédé.

L'objectif de ce cinquième chapitre est de caractériser les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la formation de la ferrihydrite et de l'hématite.

La configuration de l'installation ne permettant pas de prélever des échantillons au cours du temps et à différentes températures, nous avons mis au point un protocole opératoire permettant d'étudier les mécanismes réactionnels à l'aide d'une thermobalance, d'un four à moufle et d'une veine de séchage.

Dans le but de proposer le mécanisme réactionnel mis en jeu dans le procédé, nous avons travaillé en plusieurs étapes.

Nous avons tout d'abord étudié la décomposition de la poudre de nitrate de fer nonahydraté en thermobalance. Dans un second temps, le procédé à lit fluidisé étant alimenté par une solution aqueuse de nitrate de fer nonahydraté, il nous est apparu naturel d'effectuer ce même travail en thermobalance avec la solution. Toutefois, lors des premiers essais, nous avons rencontré des problèmes techniques dus à une projection de la solution dans l'appareil et à une dégradation de celui-ci. C'est pourquoi nous avons renoncé à poursuivre les expériences et nous avons opté pour une étude sur la solution à l'aide d'un four à moufle. Afin de pouvoir établir un lien entre les résultats obtenus sur le traitement de la poudre en thermobalance et ceux sur la solution dans le four à moufle, nous avons complété l'étude par des expériences réalisées sur la poudre à l'aide du four à moufle.

Néanmoins, ces deux méthodes d'investigation (thermobalance et four à moufle) ne permettent pas de réaliser une analyse suffisamment fine des phénomènes se déroulant à des

températures inférieures à 100 °C. C'est pourquoi nous avons utilisé une veine de séchage pour travailler aux basses températures.

Pour caractériser les produits formés, ceux-ci ont été analysés par spectroscopie infrarouge, spectroscopie Raman et diffraction de rayons X.

Les résultats obtenus lors de ces différentes études sont présentés dans ce chapitre en développant d'abord ceux obtenus sur la poudre puis ceux relatifs à la solution. Nous comparerons ensuite les deux séries de résultats pour proposer un mécanisme de transformation du nitrate de fer nonahydraté en hématite.

L'ensemble sera précédé d'une analyse bibliographique sur les mécanismes réactionnels.

Partie 1. Mise au point bibliographique : mécanisme de décomposition du nitrate de fer nonahydraté

Plusieurs auteurs se sont intéressés aux mécanismes de décomposition du nitrate de fer nonahydraté en hématite. Dans la plupart des cas, les auteurs se sont appuyés sur des analyses de la poudre par ATG-ATD. Les mécanismes proposés sont présentés ci-dessous en fonction du nombre d'étapes mises en jeu.

5.1.1. Mécanismes à deux étapes

Keely et Maynor (1963) ont étudié la décomposition du nitrate de fer nonahydraté par analyse thermogravimétrique - analyse thermique différentielle (ATG-ATD) sous air avec une vitesse de montée en température de $5\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Ils ont proposé un mécanisme rapporté dans le tableau 5.1, selon lequel, au cours d'une première étape, le nitrate de fer nonahydraté se décompose en perdant successivement neuf molécules d'eau pour former $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Ensuite, les auteurs ont suggéré que, lors d'une deuxième étape, de l'azote et de l'oxygène sont éliminés jusqu'à l'obtention d'hématite, Fe_2O_3 . Néanmoins, ils n'ont pas précisé sous quelle forme ces deux atomes sont éliminés. Notons que les auteurs n'ont pas présenté de thermogramme complet. Seules quelques valeurs de pertes de masse ont été données pour certaines plages de températures prises entre 20 et $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. En outre, les auteurs n'ont pas justifié par des analyses la nature des constituants intermédiaires.

Réactions	Composés perdus	Perte de masse théorique (%)	Perte de masse théorique cumulée (%)
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	H_2O	4,46	4,46
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	H_2O	4,46	8,92
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_2O	4,46	13,38
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	H_2O	4,46	17,84
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	H_2O	4,46	22,30
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	H_2O	4,46	26,76
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_2O	4,46	31,22
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	H_2O	4,46	35,68
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	H_2O	4,46	40,14
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \frac{1}{2}\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$	3 N, 7,5 O	40,10	80,24

Tableau 5.1 : Mécanisme réactionnel de décomposition du nitrate de fer nonahydraté proposé par Keely et Maynor (1963).

Mu et Perlmutter (1982) ont retenu le même mécanisme pour décrire la décomposition du nitrate de fer nonahydraté par thermogravimétrie. Dans leur article, ils ont aussi étudié la décomposition d'autres sels hydratés (nitrate de nickel, nitrate de magnésium), et dans tous les cas, ils ont suggéré que toutes les molécules d'eau sont éliminées avant que la forme anhydre des sels soit décomposée en oxyde. Par contre, s'ils ont présenté les thermogrammes pour les nitrates de nickel et de magnésium, celui du nitrate de fer est absent et les auteurs n'ont pas précisé de quelle manière les molécules d'eau sont éliminées dans ce cas. En outre, ils ne se sont appuyés sur aucun autre type d'analyse pour justifier les produits intermédiaires proposés pour chacun des nitrates précurseurs.

5.1.2. Mécanismes à trois étapes

Gadalla et Yu (1990) ont étudié la décomposition du nitrate de fer nonahydraté par ATG-ATD sous deux conditions opératoires : sous air stationnaire avec des vitesses de montées en température de 1 et 10 °C.min⁻¹ d'une part, et sous un débit d'air de 10,9 mL.min⁻¹ avec des vitesses de montées en température de 5, 10 et 20 °C.min⁻¹ d'autre part.

Les auteurs ont constaté que la présence d'un courant d'air ou l'utilisation de vitesses de chauffe basses diminue les températures de décomposition. Ils ont observé un pic endothermique de fusion du nitrate de fer nonahydraté vers 50 °C. Au-delà de cette température, des pertes de masse successives s'opèrent, ce qui a permis aux auteurs de diviser les courbes ATG en trois zones :

- une première perte de masse, entre 50 et 150 °C, correspondant à l'élimination de sept molécules d'eau de constitution,
- une deuxième perte de masse, entre 150 et 190 °C, qui se fait selon une transformation rapide caractérisée par deux pics endothermiques. Elle conduit à la perte d'une demi-molécule d'eau de constitution et d'une molécule et demie de pentoxyde d'azote (N₂O₅).
- une dernière perte de masse observée entre 190 et 400 °C correspondant à une déshydratation lente de Fe₂O₃, 3H₂O en Fe₂O₃.

Les réactions de décomposition proposées par ces auteurs sont regroupées dans le tableau 5.2. La nature du produit final (α -Fe₂O₃) a été confirmée par analyse aux rayons X, mais les auteurs n'ont pas présenté de spectre. Par ailleurs, ils n'ont pas pu valider les

molécules intermédiaires proposées à chaque étape réactionnelle car, selon eux, les phases n'étaient pas suffisamment cristallisées pour que leurs spectres RX soient exploitables.

Réactions	Composés perdus	Perte de masse théorique (%)	Perte de masse théorique cumulée (%)
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 2\text{H}_2\text{O}$	7 H_2O	31,19	31,19
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} (\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O})$	0,5 H_2O + 1,5 N_2O_5	42,33	73,52
$\frac{1}{2} (\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \frac{1}{2} \alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$	1,5 H_2O	6,68	80,20

Tableau 5.2 : Mécanisme réactionnel de décomposition du nitrate de fer nonahydraté proposé par Gadalla et Yu (1990).

Elmasry et al. (1998) ont caractérisé cette décomposition par ATG-ATD, d'une part sous air stationnaire (vitesse de montée en température égale à 1, 5, 10 et 20 °C.min⁻¹) et d'autre part avec un débit d'air de 10,9 mL.min⁻¹, identique à celui utilisé par Gadalla et Yu (1990), et une vitesse de montée en température de 10 °C.min⁻¹. En se basant sur des analyses ATG-ATD, ils ont proposé un mécanisme en trois étapes (tableau 5.3). Cependant, ils n'ont présenté aucun thermogramme. Enfin, le produit final (α -Fe₂O₃) a été validé par analyse aux rayons X sans que les auteurs ne présentent de spectre. La première étape est identique à celle proposée par Gadalla et Yu (1990), avec une perte de sept molécules d'eau de constitution. La deuxième étape, par contre, est différente puisque les auteurs envisagent une décomposition rapide du nitrate de fer dihydraté en hydroxyde de fer (Fe(OH)₃). Néanmoins, ils indiquent que cette réaction s'accompagne de l'élimination de 0,5 H₂O et 3 NO₃, ce qui ne correspond pas à la stœchiométrie de la réaction. Pour obtenir Fe(OH)₃ comme produit intermédiaire, il faut éliminer 8 atomes d'oxygène, 1 atome d'hydrogène et 3 atomes d'azote. Enfin, une décomposition lente de Fe(OH)₃ engendre la formation de ½ Fe₂O₃, moyennant la perte de 1,5 molécules d'eau. Ces auteurs ont aussi évoqué un pic endothermique de fusion vers 50 °C.

Wieczorek-Ciurawa et Kozak (1999) ont étudié la décomposition du nitrate de fer nonahydraté par ATG-ATD sous air stationnaire avec une vitesse de montée en température variant de 1,2 à 12 °C.min⁻¹. Les auteurs ont relevé que le produit commence à fondre à 47 °C. Il subit trois pertes de masse consécutives qui regroupent les cinq étapes présentées dans le tableau 5.4. La première (jusqu'à environ 150 °C) est attribuée à l'élimination de six

molécules d'eau de constitution et d'une molécule d'acide nitrique. La deuxième perte de masse (jusqu'à environ 160 °C) est accompagnée de plusieurs pics endothermiques très resserrés traduisant la faible plage de température sur laquelle les réactions ont lieu. Cette perte de masse conduit à la formation d'oxyhydroxyde ferrique (FeOOH). De plus, les auteurs ont suggéré que cette étape soit divisée en trois sous-étapes : la première conduisant à l'élimination d'une molécule d'eau de constitution et la seconde ainsi que la troisième à une molécule d'acide nitrique. Finalement, la dernière perte de masse observée jusqu'à 400 °C correspond à la décomposition lente de FeOOH en $\frac{1}{2}$ Fe₂O₃. Les auteurs se sont basés sur des analyses ATG-ATD, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et diffraction de rayons X (DRX) pour proposer leur mécanisme réactionnel, mais ils ont uniquement présenté les résultats des analyses ATG-ATD pour définir les constituants intermédiaires. Seul le produit final a été confirmé par la présentation d'un spectre DRX.

Réactions	Composés perdus	Perte de masse théorique (%)	Perte de masse théorique cumulée (%)
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 2\text{H}_2\text{O}$	7 H ₂ O	31,19	31,19
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$	0,5 H ₂ O + 3 NO ₃	42,33	73,52
$\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \frac{1}{2} \alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$	1,5 H ₂ O	6,68	80,20

Tableau 5.3 : Mécanisme réactionnel de décomposition du nitrate de fer nonahydraté proposé par Elmasry et al. (1998).

Le mécanisme réactionnel de décomposition du nitrate de fer nonahydraté a été également caractérisé par Erri et al. (2004) en ATG avec un débit d'air de 50 mL.min⁻¹ et une vitesse de montée en température de 10 °C.min⁻¹. Les résultats obtenus corroborent le mécanisme proposé par Wieczorek-Ciurowa et Kozak (1999). Toutefois, la première étape du mécanisme précédent a été décomposée en perte de six molécules d'eau de constitution dans un premier temps, puis d'une molécule d'acide nitrique dans un second temps. De plus, les auteurs ont regroupé les deuxième et troisième réactions du tableau 5.4 en une seule réaction.

Tong et al. (2010) ont également opté pour le mécanisme réactionnel proposé par Erri et al. (2004). Toutefois, leur étude n'a pas été effectuée par analyse thermogravimétrique mais à l'aide d'un four dont la température a été maintenue respectivement à 150, 300, 500 et 700

°C et ce, pendant cinq heures. Les échantillons obtenus ont été analysés par diffraction de rayons X et spectroscopie infrarouge. Néanmoins, les températures de travail étant peu nombreuses et trop espacées, les auteurs confirment la production d'hématite comme produit final, mais ils ne présentent pas suffisamment de résultats pour justifier le mécanisme réactionnel envisagé. En particulier, les spectres infrarouge des produits obtenus à une température de 150 et 300 °C ne ressemblent pas à celui de l'hématite, ce que les auteurs ne commentent pas. En analysant ces deux spectres et en les comparant à ceux que nous avons obtenus sur notre produit sortant du réacteur à lit fluidisé, nous pouvons avancer qu'il s'agit de ferrihydrite. En conséquence, le mécanisme de Erri et al. (2004) ne peut pas convenir aux résultats de Tong et al. (2010).

Réactions	Composés perdus	Perte de masse théorique (%)	Perte de masse théorique cumulée (%)
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$	$6 \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$	42,33	42,33
$\text{Fe}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$	H_2O	4,46	46,79
$\text{Fe}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)$	HNO_3	15,59	62,38
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{NO}_3) \rightarrow \text{FeOOH}$	HNO_3	15,59	77,97
$\text{FeOOH} \rightarrow \frac{1}{2}\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$	$0,5 \text{H}_2\text{O}$	2,23	80,20

Tableau 5.4 : Mécanisme réactionnel de décomposition du nitrate de fer nonahydraté proposé par Wieczorek-Ciurawa et Kozak (1999).

5.1.3. Mécanisme à sept étapes

Plus récemment, Melnikov et al. (2014) ont proposé un autre mécanisme de décomposition du nitrate de fer nonahydraté. En effet, ils ont critiqué celui proposé par Wieczorek-Ciurawa et Kozak (1999) en avançant qu'il n'était pas réaliste car il ne correspond pas aux valeurs de pertes de masse déterminées expérimentalement. Ils remettent également en cause le mécanisme émis par Elmasry et al. (1998) dans la mesure où la présence de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ n'est pas justifiée par des analyses. C'est pourquoi ils suggèrent de s'appuyer sur une identification des composés intermédiaires. Toutefois, dans la mesure où ceux-ci sont amorphes, les techniques basées sur les rayons X ne sont pas appropriées. Quant à l'utilisation

d'analyses infrarouge, les auteurs indiquent qu'une interférence des bandes des produits de décomposition rendrait les interprétations très complexes. C'est pourquoi, ils proposent de s'appuyer sur des calculs de mécanique moléculaire pour prédire la structure des oxynitrates de fer qui ne peut pas être déterminée expérimentalement. Les structures ont été déterminées en minimisant l'énergie vis-à-vis de toutes les variables géométriques. Cette méthodologie a été couplée à des analyses ATG-ATD effectuées sous un flux d'argon avec une vitesse de montée en température de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Les produits dégagés lors du traitement thermique ont également été analysés par spectroscopie infrarouge.

Les analyses thermiques du nitrate de fer nonahydraté ne présentant pas suffisamment de résolution, Melnikov et al. (2014) ont opté pour l'analyse d'un nitrate de fer hexahydraté pour lequel les courbes sont plus facilement exploitables car on distingue mieux les phénomènes. À cet effet, ils ont partiellement séché le nitrate de fer nonahydraté à température ambiante en présence de pentoxyde de phosphore (P_4O_{10}) jusqu'à l'obtention de la forme hexahydratée qui a ensuite subi une décomposition thermique.

Pour établir un mécanisme réactionnel ne faisant intervenir que des nombres entiers de molécules de chaque constituant impliqué dans les différentes étapes de la décomposition, les auteurs ont initialisé le mécanisme sur une base de quatre molécules de nitrate de fer hexahydraté, soit $\text{Fe}_4(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{ H}_2\text{O}$.

Ils ont relevé que le nitrate de fer hexahydraté fond à environ $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Puis, ils ont distingué sept étapes de perte de masse sur la courbe ATG-ATD de ce produit, ce qui leur a permis de proposer le mécanisme réactionnel présenté dans le tableau 5.5. Ce mécanisme a été validé par une identification des produits volatiles formés à différentes températures.

La première perte de masse (entre 45 et $70\text{ }^{\circ}\text{C}$) résulte de la perte de 16 molécules d'eau de constitution pour quatre molécules de nitrate de fer hexahydraté.

Les pertes de masse observées entre $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ sont dues à l'élimination de 12 molécules d'acide nitrique s'opérant en cinq étapes successives conduisant à la formation de $\text{Fe}_4\text{O}_4(\text{OH})_4$ comme composé intermédiaire. Les auteurs suggèrent de considérer qu'un phénomène de condensation a lieu, ce qui permet de former des groupes stables contenant quatre atomes métalliques.

La dernière perte de masse (entre 140 et 400 °C) correspond à l'élimination lente des deux dernières molécules d'eau de déshydroxylation jusqu'à l'obtention d'hématite, dont la nature a été confirmée par analyse aux rayons X.

Réactions	Composés perdus	Perte de masse théorique (%)	Perte de masse théorique cumulée (%)
$\text{Fe}_4(\text{NO}_3)_{12}, 24 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_4(\text{NO}_3)_{12}, 8\text{H}_2\text{O}$	16 H_2O	20,57	20,57
$\text{Fe}_4(\text{NO}_3)_{12}, 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_4\text{O}_2(\text{NO}_3)_8, 6\text{H}_2\text{O}$	4 HNO_3	18,00	38,57
$\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{NO}_3)_8, 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_4\text{O}_3(\text{NO}_3)_6, 5\text{H}_2\text{O}$	2 HNO_3	9,00	47,57
$\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{NO}_3)_6, 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_4\text{O}_4(\text{NO}_3)_4, 4\text{H}_2\text{O}$	2 HNO_3	9,00	56,57
$\text{Fe}_4\text{O}_4(\text{NO}_3)_4, 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$	2 HNO_3	9,00	65,57
$\text{Fe}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_4\text{O}_4(\text{OH})_4$	2 HNO_3	9,00	74,57
$\text{Fe}_4\text{O}_4(\text{OH})_4 \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$	2 H_2O	2,57	77,14

Tableau 5.5 : Mécanisme réactionnel de décomposition du nitrate de fer hexahydraté proposé par Melnikov et al. (2014).

5.1.4. Synthèse des résultats bibliographiques

Les études récapitulées ci-dessus présentent différents mécanismes de décomposition du nitrate de fer nonahydraté en hématite. Ils se distinguent entre autres par un nombre différent de molécules d'eau de constitution perdues au cours de la première réaction (tableau 5.6), ainsi que par la nature du produit intermédiaire formé avant la dernière réaction conduisant à la formation de l'hématite (tableau 5.7).

Néanmoins, la majorité des auteurs n'a pas justifié la composition chimique du produit intermédiaire proposé par une analyse telle que la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman ou la diffraction de rayons X, sauf Tong et al. (2010) qui ont montré quelques spectres infrarouge et RX, mais sans les exploiter pleinement.

Dans le chapitre 3 de ce mémoire, nous avons précisé que le produit intermédiaire formé à l'aide de notre procédé est la ferrihydrite. Comme nous l'avons écrit précédemment, sur les spectres présentés par Tong et al. (2010) on observe bien celui de la ferrihydrite pour des températures de travail de 150 et 300 °C, mais ces auteurs n'évoquent pas ce produit

comme intermédiaire. Bødker et al. (2000) citent la ferrihydrite comme constituant intermédiaire dans la transformation du nitrate de fer nonahydraté en hématite, mais ils ne proposent pas de mécanisme réactionnel. Ces auteurs ont étudié la décomposition du nitrate de fer nonahydraté dans un four à une température de 90 °C pendant 20 jours. A notre connaissance, ils sont les seuls à évoquer la formation de la ferrihydrite comme produit intermédiaire dans la décomposition du nitrate de fer nonahydraté en hématite dans sa globalité.

Nombre de molécules d'eau de constitution et de nitrate perdues	Référence
9 molécules d'eau de constitution	Keely et Maynor (1963), Mu et Perlmutter (1982)
7 molécules d'eau de constitution	Gadalla et Yu (1990), Elmasry et al. (1998), Melnikov et al. (2014)
6 molécules d'eau de constitution puis 1 molécule d'acide nitrique	Erri et al. (2004)
6 molécules d'eau de constitution et 1 molécule d'acide nitrique	Wieczorek-Ciurowa et Kozak (1999), Tong et al. (2010)

Tableau 5.6 : Nombre de molécules d'eau de constitution et d'acide nitrique perdues au cours de la première réaction.

Produit intermédiaire formé avant la dernière réaction	Référence
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Keely et Maynor (1963), Mu et Perlmutter (1982)
$\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$	Gadalla et Yu (1990)
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Elmasry et al. (1998)
FeOOH	Wieczorek-Ciurowa et Kozak (1999), Erri et al. (2004), Tong et al. (2010), Melnikov et al. (2014)

Tableau 5.7 : Produit intermédiaire formé avant la dernière réaction.

Partie 2. Décomposition de la poudre de nitrate de fer nonahydraté

Dans cette partie, nous allons étudier le mécanisme de décomposition de la poudre de nitrate de fer nonahydraté par ATG-ATD, dans un four à moufle et à l'aide d'une veine de séchage. Ces études sont couplées à des analyses de la composition chimique des produits intermédiaires par spectroscopie infrarouge, diffraction de rayons X et spectroscopie Raman.

Notons que dans ce chapitre, la masse temporelle de l'échantillon est exprimée sous la forme de la masse normée en pourcentage selon l'équation :

$$\text{masse} = 100 * \frac{m_T}{m_i} \quad \text{Equation 5.1}$$

où m_i , est la masse initiale de l'échantillon et m_T , sa masse à une température donnée.

5.2.1. Etude par ATG-ATD

L'analyse thermique de la poudre de nitrate de fer nonahydraté a été réalisée avec une vitesse de montée en température de $10\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ et une masse d'échantillon de 12 mg. Cette analyse a déjà été présentée dans le chapitre 3 où nous avons constaté qu'avec cette vitesse de montée en température nous distinguons mieux les transformations endothermiques qu'avec des vitesses plus basses.

5.2.1.1. *Courbes ATG-ATD et définition des étapes de décomposition du nitrate de fer nonahydraté*

La figure 5.1-(a) présente les courbes ATG-ATD ainsi que celle de dérivée de la masse pour une analyse de la poudre de nitrate de fer nonahydraté. Cette analyse a été répétée et les deux courbes de l'évolution de la masse normée en fonction de la température sont reportées sur la figure 5.1-(b).

De manière cumulée, la poudre de nitrate de fer nonahydraté a perdu 79,1 % de sa masse initiale lorsqu'elle a été traitée jusqu'à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ lors de la première analyse et 80,9 % lors de la seconde analyse, soit une perte moyenne de $80 \pm 1\text{ }\%$. Ce résultat est proche de la perte de masse calculée théoriquement pour la transformation du nitrate de fer nonahydraté en hématite (80,2 %). L'écart entre les deux analyses peut provenir du fait que le produit est très hygroscopique et peut donc récupérer plus ou moins l'humidité de l'air lors de sa manutention. A l'opposé, nous verrons ultérieurement que le nitrate de fer nonahydraté perd facilement deux molécules d'eau de constitution qui se comportent comme de l'eau libre. La

poudre peut donc dans d'autres conditions ambiantes, perdre un peu d'eau. C'est ce qui a été observé par Elmasry et al. (1998) qui, en remontant leur mécanisme réactionnel à partir de l'hématite et en tenant compte de la masse globale perdue par leur échantillon, ont montré qu'initialement leur nitrate de fer n'était pas nonahydraté, mais ne comprenait que 8,7 molécules d'eau.

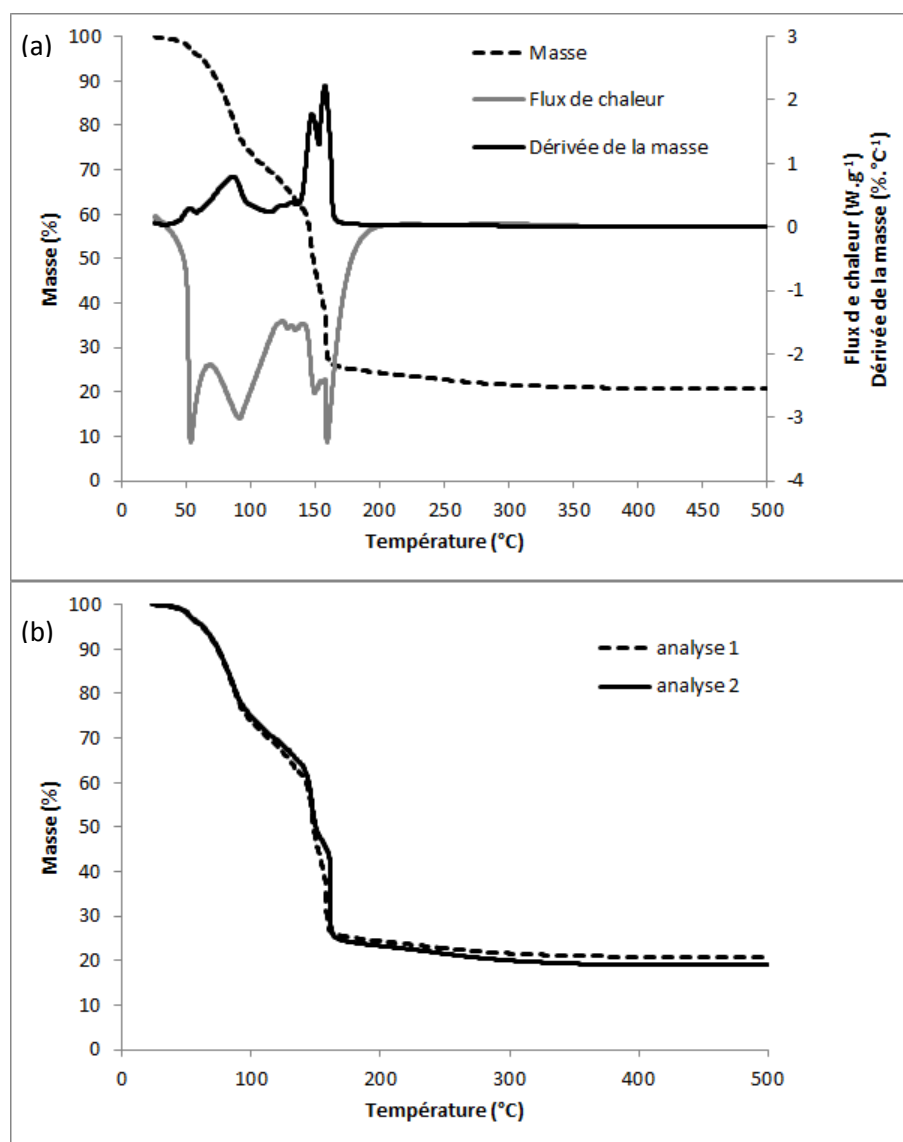


Figure 5.1 : Analyse en thermobalance du nitrate de fer nonahydraté. (a) Courbes d'ATG-ATD et de dérivée de la masse du nitrate de fer nonahydraté (analyse 1) et (b) répétabilité de l'évolution de la masse normée en fonction de la température.

Dans ce qui suit, les différents pourcentages indiqués seront des valeurs moyennes des résultats obtenus lors des deux analyses.

En se basant sur les courbes d'ATG, d'ATD et de dérivée de la masse, et en tenant compte des différents changements de pente sur les différentes courbes, nous pouvons distinguer six étapes intervenant lors de la transformation du nitrate de fer nonahydraté en hématite :

- une première étape, entre 25,2 et 68,1 °C, correspondant à une perte en masse de $7,0 \pm 0,1$ %, accompagnée d'un pic de fusion du nitrate de fer nonahydraté à 53,5 °C et d'un pic de faible amplitude sur la courbe de dérivée de la masse à 52,5 °C,
- une deuxième étape, entre 68,1 et 124,5 °C, correspondant à une perte de masse de $25,4 \pm 0,6$ %, accompagnée d'un pic à 91,3 °C sur la courbe du flux de chaleur et d'un pic à 86,7 °C sur la courbe de dérivée de la masse,
- une troisième étape, entre 124,5 et 147,6 °C, correspondant à une perte de masse de $14,7 \pm 0,5$ %, accompagnée de deux pics endothermiques à 128,6 et 134,7 °C et de deux pics de faible amplitude à 122,3 et 132,1 °C sur la courbe de dérivée de la masse,
- une quatrième étape, entre 147,6 et 152,9 °C, correspondant à une perte de masse de $7,0 \pm 0,7$ % accompagnée de pics endothermiques très resserrés traduisant la faible plage de température sur laquelle les réactions ont lieu,
- une cinquième étape, entre 152,9 et 200,0 °C, correspondant à une perte de masse de 22 ± 3 % accompagnée d'un pic intense de forte amplitude sur la courbe d'analyse thermique différentielle ainsi que sur la courbe de dérivée de la masse. Ce pic est situé respectivement à 159,1 et 157,4 °C,
- une dernière étape, entre 200,0 et 500,0 °C, correspondant à une perte de masse de $3,8 \pm 0,4$ %, qui n'est accompagnée ni d'un pic endothermique ni d'un pic sur la courbe de dérivée de la masse. Cette étape est lente par rapport aux autres étapes réactionnelles.

5.2.1.2. *Evolution de la composition chimique du produit au cours de sa transformation*

Afin de mieux comprendre et analyser les différentes transformations que subit la poudre, nous avons suivi l'évolution de la composition chimique des produits formés en couplant les analyses thermiques avec des analyses par spectroscopie infrarouge. A cet effet, nous avons réitéré des manipulations en thermobalance et nous les avons arrêtées à différentes températures, puis nous avons analysé les produits formés par spectroscopie infrarouge. Précisons que la procédure consiste à récupérer les échantillons en ouvrant le four à la fin de chaque manipulation et avant que le refroidissement automatique de l'appareil soit mis en

place. Les températures fixées sont : 68, 122, 129, 142, 146, 148, 151, 157, 158, 166, 195, 220, 245, 300, 400 et 500 °C. Elles ont été choisies afin de mettre en évidence les différents phénomènes endothermiques observés sur la courbe ATD et d'avoir des informations sur l'évolution de la composition chimique de la poudre en fonction de la température. Pour plus de clarté, ces températures sont détaillées entre 50 et 250 °C sur la figure 5.2.

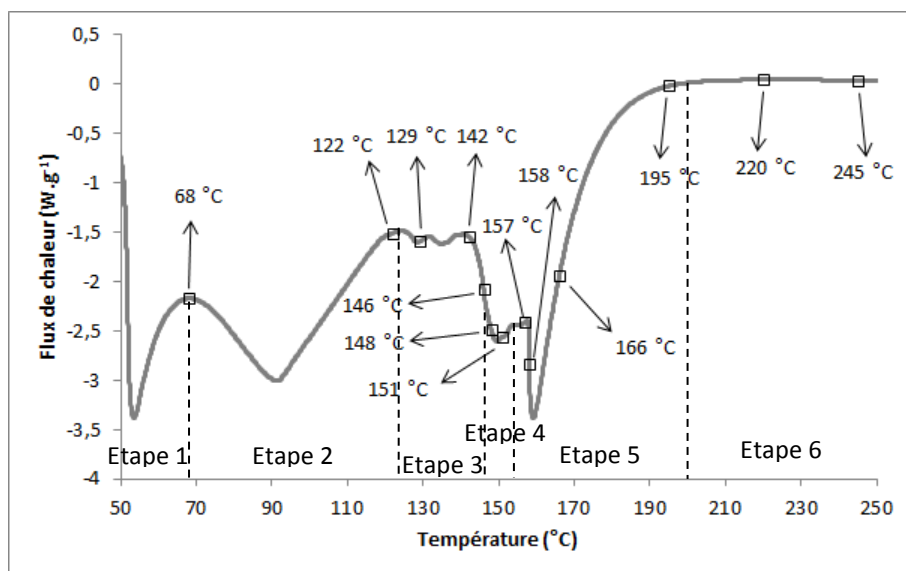


Figure 5.2 : Présentation des différentes températures auxquelles est arrêtée la thermobalance.

Comme pour la première analyse, ces expériences ont été réalisées avec une vitesse de montée en température de 10 °C.min⁻¹ et une masse de nitrate de fer nonahydraté de 12 mg.

Analyse des phénomènes observés lors des première et deuxième étapes de transformation.

La figure 5.3 rassemble les spectres infrarouge du nitrate de fer nonahydraté, ainsi que ceux des échantillons traités à 68 °C (fin de la première étape) et 122 °C (fin de la deuxième étape). Les nombres d'onde associés aux différentes bandes observées sur les spectres des échantillons obtenus au cours de l'étude en thermobalance ont été largement développés dans le chapitre 3 et ne seront donc pas rediscutés ici. On n'observe aucune différence entre ces trois spectres, ce qui permet de conclure qu'au cours des deux premières étapes, la perte de masse peut être uniquement attribuée à une élimination de molécules d'eau de constitution.

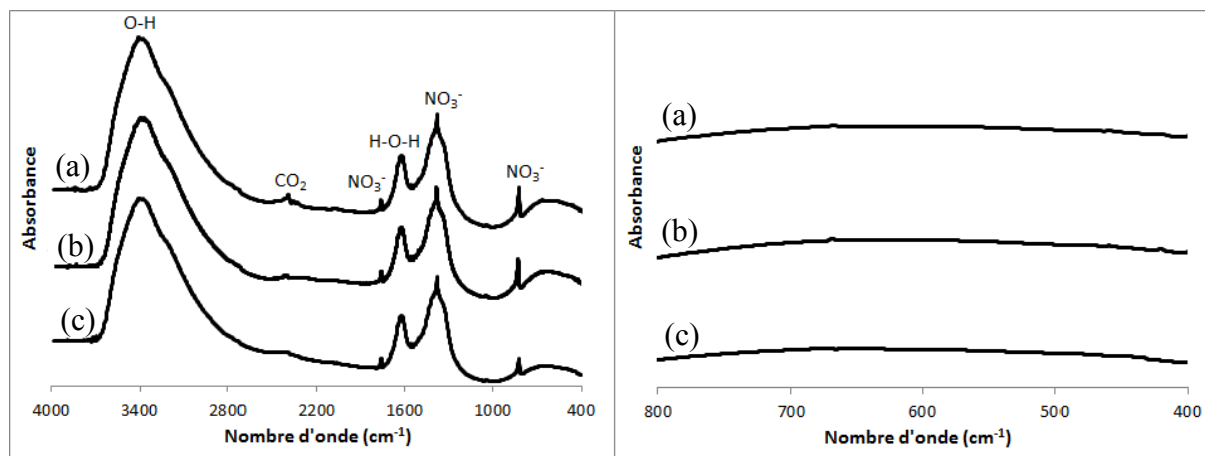


Figure 5.3 : Spectres infrarouge du nitrate de fer nonahydraté (a) et des produits obtenus à des températures de 68 °C (b) et 122 °C (c).

Analyse des phénomènes observés lors des troisième, quatrième et cinquième étapes de transformation.

Intéressons-nous maintenant à la troisième étape entre 124,5 et 147,6 °C. Les spectres infrarouge des poudres traitées jusqu'aux températures de 129, 142 et 146 °C ne ressemblent pas à celui de la poudre de nitrate de fer nonahydraté (figure 5.4). En effet, nous remarquons un rétrécissement du pic correspondant à la vibration du nitrate (1384 cm^{-1}) lorsque la température augmente. De plus, trois bandes de faible intensité apparaissent entre 800 et 400 cm⁻¹. Ces dernières évoluent progressivement avec l'augmentation de la température. En conséquence, la troisième étape est accompagnée d'une élimination de nitrate.

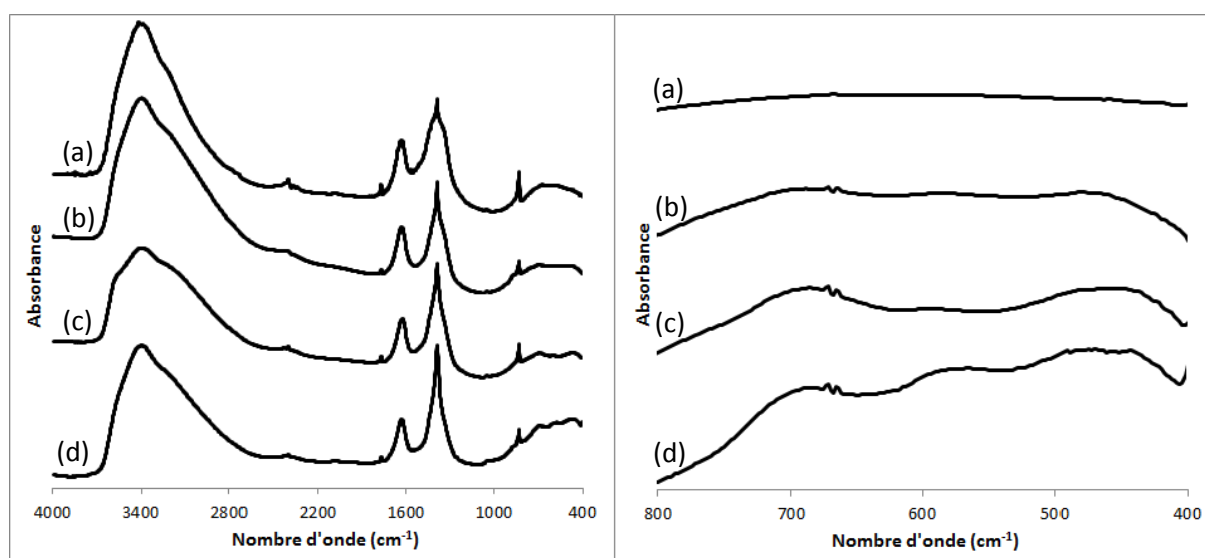


Figure 5.4 : Spectres infrarouge du nitrate de fer nonahydraté (a) et de produit obtenus à 129 °C (b), 142 °C (c) et 146 °C (d).

Au cours de la quatrième étape, entre 147,6 et 152,9 °C, nous observons sur la figure 5.5 que les spectres infrarouge des produits traités à 148 et 151 °C suivent la même évolution que celle observée au cours de l'étape précédente. Cette quatrième étape est également caractérisée par l'élimination de nitrate.

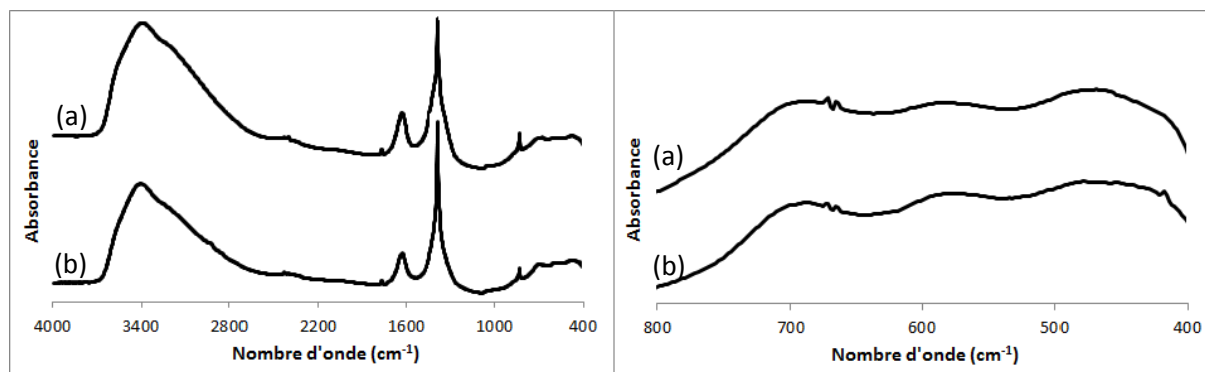


Figure 5.5 : Spectres infrarouge des produits obtenus au cours de la quatrième étape :
(a) T = 148 °C et (b) T = 151 °C.

Pour ce qui est des échantillons produits entre 152,9 °C et 200 °C (cinquième étape), leurs spectres sont présentés sur la figure 5.6. Avec une augmentation de la température de traitement, le pic correspondant à la vibration du nitrate (1384 cm^{-1}) rétrécit et les trois bandes entre 800 et 400 cm^{-1} évoluent progressivement. Ces dernières tendent à ressembler à celles de la ferrihydrite dont les spectres relevés dans la bibliographie ont été ajoutés sur la figure 5.6. Rappelons que les pics caractéristiques de ce produit sont les trois bandes situées entre 800 et 400 cm^{-1} et la bande associée à la vibration d'élongation O-H à 3400 cm^{-1} . Par ailleurs, le spectre infrarouge de la ferrihydrite formé à 195 °C en thermobalance comprend toujours un pic associé au nitrate à 1384 cm^{-1} . Précisons que nous avons vu dans le chapitre 3 qu'il existe dans la littérature plusieurs travaux qui rapportent la présence de cette impureté lors de la synthèse de la ferrihydrite. Cette cinquième étape est également caractérisée par l'élimination de nitrate.

Les pertes en masse expérimentales, relevées pour ces troisième, quatrième et cinquième étapes, sont respectivement de $14,7 \pm 0,5$, $7,0 \pm 0,7$ et 22 ± 3 %. Pour ces trois étapes, nous avons évoqué l'élimination de nitrate, mais en observant les nombreux pics des courbes de flux de chaleur et de dérivée de la masse entre 124,5 et 200 °C, on peut dire que cette élimination s'effectue en plusieurs réactions.

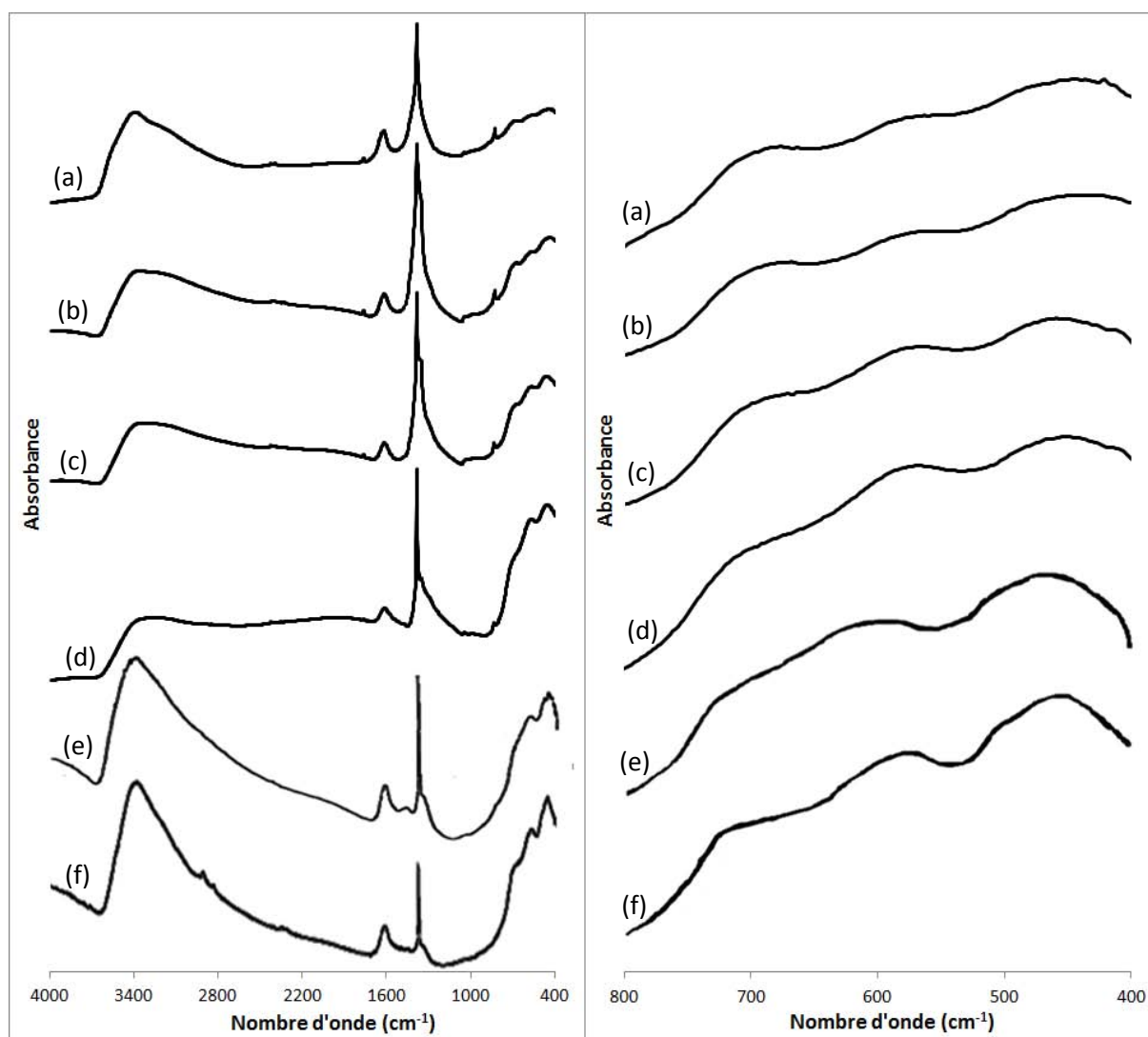


Figure 5.6 : Spectres infrarouge des produits obtenus au cours de la quatrième étape et des ferrihydrites 2-line et 6-line. (a) $T = 157\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $T = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $T = 166\text{ }^{\circ}\text{C}$, (d) $T = 195\text{ }^{\circ}\text{C}$, (e) ferrihydrite 2-line (Mazzetti et Thistlethwaite, 2002) et (f) ferrihydrite 6-line (Mazzetti et Thistlethwaite, 2002).

Analyse des phénomènes observés lors de la sixième étape de transformation.

A ce stade, la ferrihydrite étant formée, nous allons analyser la sixième étape définie sur la courbe ATG-ATD de la figure 5.1.

Les spectres infrarouge des produits formés entre 200 et 500 $^{\circ}\text{C}$ sont rassemblés sur la figure 5.7. Nous remarquons que l'augmentation de la température conduit au rétrécissement du pic correspondant à la vibration du nitrate (1384 cm^{-1}), jusqu'à sa disparition à une température de 245 $^{\circ}\text{C}$. Quant aux bandes situées entre 800 et 400 cm^{-1} , elles évoluent progressivement jusqu'à la formation, à une température de 400 $^{\circ}\text{C}$, de pics ressemblant à

ceux de l'hématite. Ceci est également confirmé en comparant le spectre du produit final avec celui de l'hématite de référence. En conséquence, l'étape de transformation de la ferrihydrite en hématite est également caractérisée par l'élimination de nitrate restant.

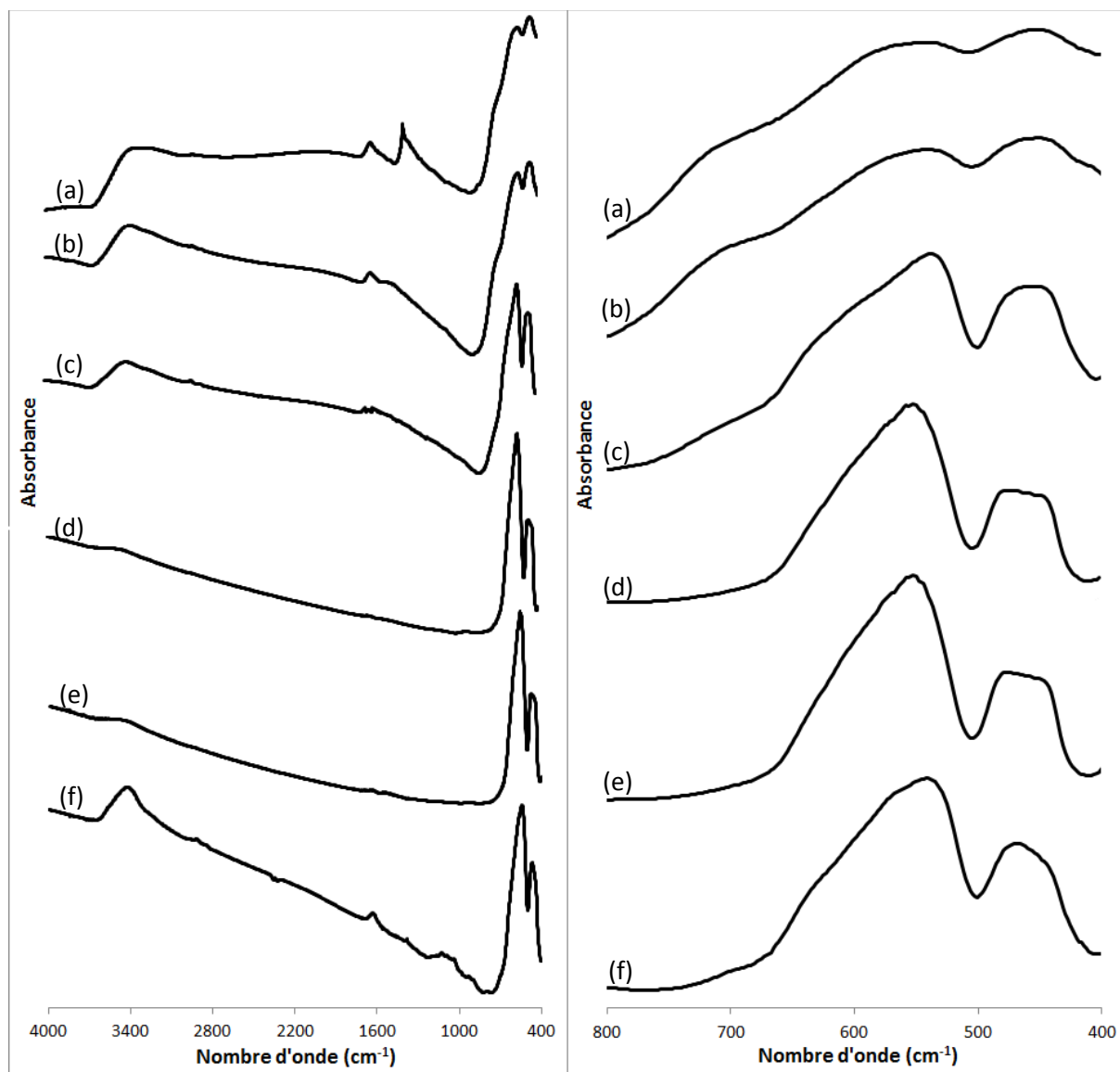


Figure 5.7 : Spectres infrarouge des produits obtenus au cours de la cinquième étape et de l'hématite de référence : (a) $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $T = 245\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, (d) $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, (e) $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ et (f) hématite de référence.

5.2.1.3. Analyse des résultats et comparaison avec les mécanismes proposés dans la bibliographie

Comme nous l'avons déjà démontré, la perte en masse du produit pendant les deux premières étapes de transformation est liée à l'élimination de l'eau de constitution.

En ce qui concerne les résultats de la littérature, pour le début de leur mécanisme, des auteurs ont proposé la perte de différents composés, ainsi que nous l'avons résumé précédemment dans le tableau 5.6. Nous allons discuter chacune de ces propositions en comparant les pertes en masse théoriques correspondantes avec la perte en masse expérimentale de nos deux premières étapes, qui est de $32,4 \pm 0,7 \%$:

- une élimination de 6 ou de 9 molécules d'eau de constitution correspond à des pertes en masse théoriques respectives de 26,7 et 40,1 %. Ces résultats sont très différents de la perte en masse totale relevée au cours de nos deux premières étapes ($32,4 \pm 0,7 \%$). De plus, si on rajoute l'élimination d'une molécule de HNO_3 à celle de 6 molécules d'eau, nous obtenons une valeur de perte en masse théorique de 42,3 % qui est très élevée par rapport à nos résultats. En outre, cela implique aussi l'élimination de nitrate, ce qui n'est pas confirmé en analysant les spectres infrarouge de la figure 5.3. En conséquence, nous écartons les mécanismes proposés par les auteurs concernés : Keely et Maynor (1963), Mu et Perlmutter (1982), Wieczorek-Ciurowa et Kozak (1999), Erri et al. (2004), Tong et al. (2010).
- une perte de 7 molécules d'eau de constitution correspond à une perte en masse théorique de 31,2 %, qui est proche de nos résultats ($32,4 \pm 0,7 \%$). La faible différence entre les valeurs expérimentale et théorique peut être due au fait que non seulement les 7 molécules d'eau sont éliminées mais aussi les réactions ayant lieu majoritairement à des températures un peu plus élevées peuvent être amorcées. On peut aussi envisager que l'échantillon de départ a adsorbé, lors de sa manipulation, un peu d'humidité ambiante qui est éliminée en parallèle des 7 molécules d'eau de constitution. En conséquence, le début du mécanisme proposé par Gadalla et Yu (1990), Elmasry et al. (1998) et Melnikov et al. (2014) peut convenir.

Nous pouvons ajouter que la perte en masse au cours de chacune des deux premières étapes, entre 25,2 et 124,5 °C, peut être attribuée aux phénomènes suivants :

- la première étape accompagnée d'une perte de $7,0 \pm 0,1 \%$ de la masse initiale peut être due à l'élimination de deux molécules d'eau de constitution, dont la perte théorique est de 8,9 %,
- la deuxième étape correspondant à une perte en masse de $25,4 \pm 0,6 \%$ peut être liée à l'élimination de cinq molécules d'eau de constitution (perte théorique = 22,3 %).

La différence entre les valeurs expérimentales et théoriques de ces deux étapes peut résulter, comme nous l'avons précisé précédemment, de l'amorçage des réactions suivantes ou de l'élimination d'eau libre adsorbée.

Les analyses par spectroscopie infrarouge des échantillons récupérés au cours des étapes qui suivent l'élimination de sept molécules d'eau de constitution, nous ont permis de constater que :

- les différentes étapes sont accompagnées par l'élimination de nitrate,
 - le produit intermédiaire formé à la fin de la cinquième étape est la ferrihydrite,
 - la dernière étape correspond à la transformation de la ferrihydrite en hématite.
- Cependant, ces analyses ne nous permettent pas d'obtenir des informations suffisantes sur la manière selon laquelle les nitrates sont éliminés. De plus, de ces résultats nous ne pouvons pas envisager qu'au cours des quatre dernières étapes, nous éliminons uniquement du nitrate. En effet, la transformation globale du nitrate de fer dihydraté en hématite peut également être accompagnée par l'élimination d'eau de déshydroxylation. Une identification de la forme chimique des constituants éliminés nécessiterait des analyses des gaz émis lors des traitements en thermobalance. Ceci n'a pas pu être effectué au cours de ce travail.

Concernant les résultats bibliographiques, Gadalla et Yu (1990) ont proposé un mécanisme selon lequel 0,5 molécule d'eau et 1,5 molécule de pentoxyde d'azote (N_2O_5) sont dégagées au cours de la transformation d'une molécule de nitrate de fer dihydraté en $\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$, $3\text{H}_2\text{O}$. Ensuite, ce dernier produit est transformé en $\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$ en perdant 1,5 molécule d'eau. Elmasry et al. (1998) quant à eux, ont suggéré la perte initiale de 0,5 H_2O et 3 NO_3 jusqu'à la formation du $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Néanmoins, comme nous l'avons indiqué précédemment, l'élimination de ces constituants ne correspond pas à la stœchiométrie de la réaction. La dernière réaction engendre la formation de $\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$, moyennant la perte de 1,5 H_2O . Une comparaison des pertes de masse théoriques engendrées par ces réactions avec celles obtenues expérimentalement est présentée dans le tableau 5.8. Ces données nous permettent de conclure que :

- la perte de masse théorique correspondant aux deuxièmes étapes des mécanismes proposées par Gadalla et Yu (1990) ainsi que par Elmasry et al. (1998) est proche de la perte de masse cumulée expérimentale de nos étapes 3, 4 et 5 réunies. Néanmoins, les

auteurs n'ont pas précisé de manière suffisamment fine la façon dont leurs constituants sont éliminés pour former leurs produits intermédiaires. En conséquence, nous ne pouvons pas nous appuyer sur leurs propositions pour définir les produits formés à l'issue de nos troisième, quatrième et cinquième étapes prises une à une,

- une perte de masse théorique de 6,7 %, correspondant à l'élimination de 1,5 molécule d'eau de déshydroxylation lors de leurs troisièmes étapes, est élevée par rapport à notre résultat ($3,8 \pm 0,4$ %). De plus, les auteurs suggèrent que seules des molécules d'eau sont éliminées à ce stade, ce que ne confirment pas nos analyses infrarouge commentées précédemment, puisque nous avons évoqué une élimination de nitrate résiduel, même lors de notre sixième étape. En outre, rappelons que dans le chapitre 3, nous avons montré que le spectre infrarouge du $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est différent de celui de la ferrihydrite. Notre produit intermédiaire n'est donc pas celui proposé par les auteurs ci-dessus.

N° étape	Réactions proposées par les auteurs	Perte de masse correspondante (%)	Nos pertes en masse expérimentales (%)	Nos pertes en masse cumulées (%)
Etape 2 de Gadalla et Yu. (1990)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 2\text{H}_2\text{O}$ $\rightarrow \frac{1}{2} (\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O})$	42,3	Notre étape 3 : $14,7 \pm 0,5$	44 ± 4
Etape 2 de Elmasry et al. (1998)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 2\text{H}_2\text{O}$ $\rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$		Notre étape 4 : $7,0 \pm 0,7$	
			Notre étape 5 : 22 ± 3	
Etape 3 de Gadalla et Yu. (1990)	$\frac{1}{2} (\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O})$ $\rightarrow \frac{1}{2} \alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$	6,7	Notre étape 6 : $3,8 \pm 0,4$	$3,8 \pm 0,4$
Etape 3 de Elmasry et al. (1998)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\rightarrow \frac{1}{2} \alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$			

Tableau 5.8 : Comparaison entre les résultats théoriques des mécanismes proposés par Gadalla et Yu (1990) et par Elmasry et al. (1998) et nos résultats expérimentaux.

En conséquence, les mécanismes proposés par Gadalla et Yu (1990) ou par Elmasry et al. (1998), ne conviennent pas pour justifier nos résultats expérimentaux obtenus à l'aide de la thermobalance et des analyses spectroscopiques infrarouge.

En partant de quatre molécules de nitrate de fer nonahydraté, après élimination de quatre fois 7 molécules d'eau, Melnikov et al. (2014) obtiennent $\text{Fe}_4(\text{NO}_3)_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, puis proposent dans leur mécanisme l'élimination de plusieurs molécules d'acide nitrique en différentes étapes que nous rappelons dans le tableau 5.9. Leur produit intermédiaire, formé à la fin de ces étapes, est $\text{Fe}_4\text{O}_4(\text{OH})_4$, qui est ensuite transformé en hématite au cours de la dernière réaction. Rappelons que ces auteurs ont effectué des analyses spectroscopiques infrarouge couplées à des analyses ATG-ATD leur permettant d'identifier les gaz dégagés.

Nous avons comparé les pertes en masse théoriques obtenues selon ce mécanisme avec celles que nous avons déterminées expérimentalement (tableau 5.9). Nous pouvons constater que :

Réactions	Composés perdus	Perte en masse théorique (%)	Perte en masse théorique (%)	Nos pertes en masse expérimentales (%)
$\text{Fe}_4(\text{NO}_3)_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_4\text{O}_2(\text{NO}_3)_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4 HNO_3	15,6	15,6	Notre étape 3 : $14,7 \pm 0,5$
$\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{NO}_3)_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_4\text{O}_3(\text{NO}_3)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2 HNO_3	7,8	7,8	Notre étape 4 : $7,0 \pm 0,7$
$\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{NO}_3)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_4\text{O}_4(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2 HNO_3	7,8	Perte cumulée : 23,4	Notre étape 5 : 22 ± 3
$\text{Fe}_4\text{O}_4(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2 HNO_3	7,8		
$\text{Fe}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_4\text{O}_4(\text{OH})_4$	2 HNO_3	7,8		
$\text{Fe}_4\text{O}_4(\text{OH})_4 \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$	2 H_2O	2,2	2,2	Notre étape 6 : $3,8 \pm 0,4$

Tableau 5.9 : Comparaison entre les résultats théoriques du mécanisme proposé par Melnikov et al. (2014) et nos résultats expérimentaux.

- la première perte de masse théorique de 15,6 %, correspondant à l'élimination de 4 molécules d'acide nitrique pour 4 molécules initiales de nitrate de fer nonahydraté, est proche de celle obtenue expérimentalement au cours de notre troisième étape ($14,7 \pm 0,5$ %).
- la perte de masse théorique suivante (7,8 %), relative à l'élimination de 2 molécules d'acide nitrique, est également voisine des $7,0 \pm 0,7$ % obtenus expérimentalement au cours de notre quatrième étape.
- nos résultats expérimentaux de la cinquième étape ne nous permettent pas de distinguer trois sous-étapes successives correspondant à une perte de 2 molécules d'acide nitrique chacune comme l'ont proposé Melnikov et al. (2014). Ceci peut être attribué à la présence de phénomènes multiples se produisant sur une étroite plage de température et que nous n'avons pas pu dissocier. Cependant, la perte de masse théorique cumulée correspondant à l'élimination de six molécules d' HNO_3 (23,4 %) est proche de nos résultats (22 ± 3 %).
- la dernière étape du mécanisme proposé par les auteurs est accompagnée de l'élimination de deux molécules d'eau de déshydroxylation pour quatre molécules de nitrate de fer nonahydraté, correspondant à une perte théorique de 2,2 %. Cette valeur est inférieure à celle de nos résultats ($3,8 \pm 0,4$ %). En effet, le produit intermédiaire obtenu à la fin de la cinquième étape de notre étude est la ferrihydrite et est différent de celui proposé par ces auteurs (FeOOH). De plus, la différence de perte de masse peut être attribuée à l'élimination, au cours de notre dernière étape, du nitrate résiduel déjà évoqué précédemment, et qui n'aurait pas été éliminé au cours de la cinquième étape.

Cette analyse nous permet de conclure que le mécanisme de Melnikov et al. (2014) peut convenir pour les troisième et quatrième étapes de nos résultats expérimentaux. Si on appliquait les étapes suivantes du mécanisme proposé par ces auteurs à nos résultats, cela impliquerait que nous aurions formé FeOOH comme produit intermédiaire. Or nous avons produit de la ferrihydrite. Nous avons acheté de la goethite que nous avons laissée à l'air libre pour vérifier qu'elle ne pouvait pas se transformer en ferrihydrite au contact de l'humidité ambiante. De plus, notre échantillon intermédiaire contient du nitrate résiduel, ce que ne prévoit pas le mécanisme de Melnikov et al. (2014). En conséquence, nous ne pouvons pas retenir la suite du mécanisme proposé par ces auteurs pour interpréter nos résultats, et nous

n'avons pas de données suffisamment précises pour faire une autre proposition. Il conviendrait sans doute d'analyser les gaz formés pour aller plus loin sur ce point.

Par ailleurs, dans le chapitre 3 nous avons vu que la ferrihydrite n'a pas de formule chimique bien établie et qu'elle s'écrit généralement sous la forme $\text{FeOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Ainsi, dans notre cas la seule source d'eau pourrait provenir de la décomposition de l'acide nitrique formé lors des réactions proposées par Melnikov et al. (2014). En effet, selon la réaction 3.1 du chapitre 3, les espèces gazeuses principales présentes en-dessous de 200 °C lors de la décomposition d'acide nitrique sont N_2O_5 et H_2O . Dans la mesure où nous ne pouvons pas proposer une formule précise de la ferrihydrite que nous avons produite, il nous est difficile d'aller plus loin dans la définition des dernières réactions de la deuxième étape et de la réaction de la troisième étape.

5.2.1.4. Synthèse des résultats obtenus en ATG sur la poudre

Les analyses en thermobalance couplées à des analyses par spectroscopie infrarouge nous permettent de conclure que l'hématite peut être produite à partir du nitrate de fer nonahydraté en suivant six étapes réactionnelles. Celles-ci peuvent être regroupées en trois phases :

- une première phase regroupant les deux premières étapes. Elle correspond à la transformation du nitrate de fer nonahydraté en nitrate de fer dihydraté. Cette phase est accompagnée par la perte de deux puis de cinq molécules d'eau de constitution.
- une deuxième phase se déroulant sur une plage de température étroite et regroupant les troisième, quatrième et cinquième étapes. Elle est attribuée dans sa globalité à la transformation du nitrate de fer dihydraté en ferrihydrite. Pour la troisième étape, nous pouvons envisager la perte d'une molécule d'acide nitrique et pour la quatrième étape, la perte de 0,5 HNO_3 pour une molécule initiale de nitrate de fer nonahydraté. Concernant la cinquième étape, nous ne pouvons pas définir les réactions selon lesquelles le nitrate restant peut être éliminé en raison de la méconnaissance de la formule précise de la ferrihydrite.
- une dernière phase, lente par rapport aux autres, correspondant à la transformation de la ferrihydrite en hématite. Elle est accompagnée par la perte de nitrate résiduel, mais aussi par l'élimination d'eau de déshydroxylation.

5.2.2. Etude à l'aide d'un four à moufle

Nous présentons ici les résultats obtenus sur la poudre traitée à l'aide du four à moufle. Dans ce cas, les essais ont été réalisés en isotherme, avec des temps de séjour contrôlés, contrairement à ceux effectués en thermobalance pour lesquels les échantillons sont traités de manière instantanée. Cette étude nous permettra de vérifier les conclusions tirées des essais réalisés en thermobalance et de généraliser les résultats de la caractérisation du mécanisme réactionnel de décomposition du nitrate de fer nonahydraté en hématite. De plus, elle nous permettra de mettre en évidence l'effet du temps de séjour sur le mécanisme.

5.2.2.1. Conditions opératoires

Au cours de cette étude, 13 échantillons de 1,33 g de poudre de nitrate de fer nonahydraté ont été déposés dans de petites coupelles en verre. Après pesée, ces coupelles ont été placées dans le four à moufle. Ce dernier a été programmé à différentes isothermes de températures d'une heure chacune. Le protocole correspondant est présenté sur la figure 5.8-(a) et est appelé protocole 1. Les températures fixées sont indiquées sur cette figure 5.8 et sont égales à 30, 50, 80, 100, 120, 130, 140, 150, 200, 250, 300, 400 et 500 °C. De plus, nous présentons dans le tableau 5.10 la durée de traitement de chaque échantillon.

Selon ce protocole, à la fin de chaque isotherme, nous avons récupéré un seul échantillon, alors que les autres ont été soumis à un traitement thermique dans le four à la température supérieure. L'échantillon récupéré a été pesé puis pris en photo. Ensuite, il a été stocké dans un dessiccateur avant d'être analysé par spectroscopie infrarouge, diffraction de rayons X et spectroscopie Raman.

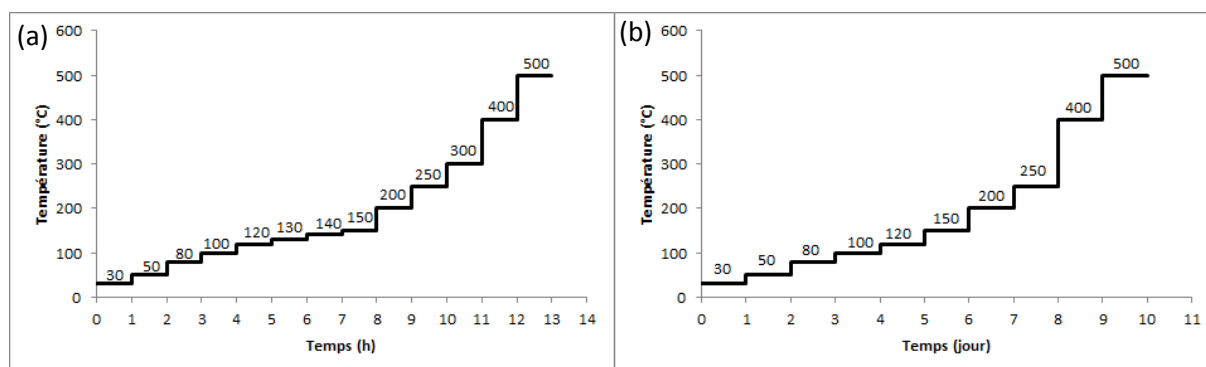


Figure 5.8 : Protocoles suivis au cours de la décomposition de la poudre de nitrate de fer nonahydraté dans le four à moufle : (a) protocole 1 et (b) protocole 2.

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
T (°C)	30	50	80	100	120	130	140	150	200	250	300	400	500
t _{cumulé} (h)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13

Tableau 5.10 : Température et temps cumulé de traitement pour chaque échantillon (protocole 1).

Un autre protocole a également été suivi au cours de cette étude. Celui-ci est appelé protocole 2 et est présenté sur la figure 5.8-(b). Pour ce deuxième protocole, 10 échantillons de masse égale à celle étudiée au cours du premier protocole (1,33 g) ont été introduits dans le four à moufle programmé à des isothermes d'une durée de 24 h chacune (tableau 5.11). Les températures étudiées sont : 30, 50, 80, 100, 120, 150, 200, 250, 400 et 500 °C. Précisons que les échantillons traités selon ce protocole ont été caractérisés uniquement par spectroscopie infrarouge.

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T (°C)	30	50	80	100	120	150	200	250	400	500
t _{cumulé} (jour)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Tableau 5.11 : Température et temps cumulé de traitement pour chaque échantillon (protocole 2).

5.2.2.2. Evolution de la masse

L'évolution de la masse normée, définie par l'équation 5.1, au cours de la décomposition de la poudre de nitrate de fer nonahydraté traité dans le four à moufle selon le protocole 1 est représentée sur la figure 5.9. A une température de 500 °C, cette poudre perd 80,2 % de sa masse initiale, ce qui correspond à la perte de masse théorique de la décomposition du nitrate de fer nonahydraté en hématite, ainsi qu'à celle constatée en thermobalance.

Afin d'obtenir plus d'informations sur la décomposition de cette poudre dans le four à moufle selon le protocole 1, nous avons reporté sur la figure 5.9 les résultats obtenus en thermobalance. Cette figure montre que l'évolution de la masse de la poudre au cours de son traitement thermique dans le four a la même allure que celle obtenue en thermobalance. Les points d'inflexions sont observés à des masses semblables, mais à des températures plus faibles dans le four. Ainsi, pour perdre 31,2 % de la masse initiale, ce qui correspond à l'élimination théorique de 7 molécules d'eau de constitution, il faut atteindre 124 °C en thermobalance, contre environ 80 °C dans le four à moufle. En effet, dans le four à moufle, un

échantillon est maintenu à une température donnée pendant une heure, contre une durée brève dans la thermobalance. En conséquence, les transformations ont le temps d'être achevées dans le four contrairement à ce qui se produit en thermobalance. On peut même envisager qu'une transformation soit amorcée dans le four à moufle à une température donnée, alors qu'elle a lieu à une température supérieure dans la thermobalance. Ceci peut alors induire une perte en masse supplémentaire de l'échantillon traité au four.

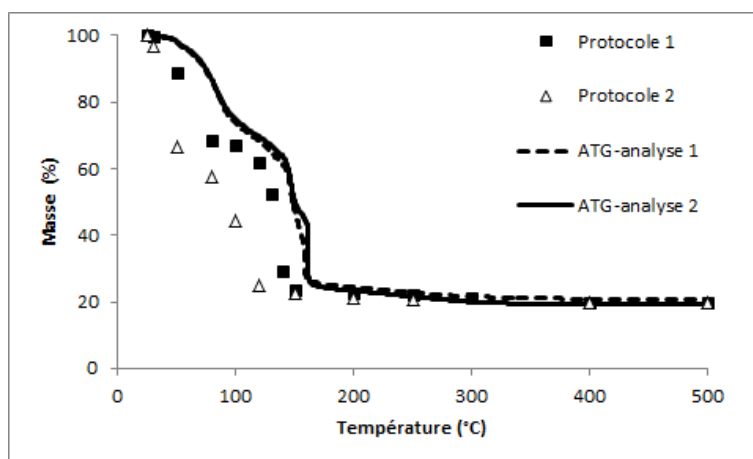


Figure 5.9 : Variation de la masse normée au cours de la décomposition du nitrate de fer nonahydraté en thermobalance et dans le four à moufle (protocole 1 : incréments d'1 h, protocole 2 : incréments de 24 h).

Pour confirmer ceci, nous avons également porté sur la figure 5.9, l'évolution de la masse normée du produit, obtenue au cours de sa décomposition dans le four à moufle, mais en fixant des incréments de temps d'isotherme plus longs (24 heures – protocole 2). Les résultats de cette étude corroborent ceux présentés précédemment. En effet, à températures égales, entre 30 et 150 °C, les pertes en masse des échantillons traités dans le four en suivant ce deuxième protocole (incrément de 24 h) sont plus élevées que celles obtenues en suivant le premier protocole (incrément de 1 h). Ceci est également confirmé en comparant les spectres infrarouge, rassemblés dans la figure 5.10, des échantillons formés selon les deux protocoles. En effet, nous remarquons que :

- entre une température de 50 et 80 °C, sur les spectres infrarouge des échantillons traités selon le protocole 1 on n'observe pas de pics dans la zone $800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ au contraire de ceux traités selon le deuxième protocole, pour lesquels on note l'apparition de pics de faible amplitude dans cette zone. Avec le deuxième protocole, une température voisine de 50 °C est suffisante pour perdre 31,2 % de la masse,

comme évoqué précédemment pour le protocole 1. Néanmoins, cette perte de masse ne correspond pas uniquement à la perte de 7 molécules d'eau. En effet, la présence de pics de faible amplitude sur les spectres infrarouge de la figure 5.10 pour le protocole 2 laisse penser que les réactions suivantes sont amorcées à 50 °C lorsque le temps de traitement est de 2 ou 3 jours. Il existe donc une compétition entre température et temps de traitement.

- entre 80 et 150 °C, les spectres infrarouge des échantillons formés selon le protocole 1 ont la bande correspondant à la vibration du nitrate (1384 cm^{-1}) plus large que celle obtenue aux cours du traitement thermique des échantillons selon le protocole 2. De plus, les pics observés entre 800 et 400 cm^{-1} sur les spectres des échantillons traités selon ce dernier protocole sont plus intenses,
- au-delà de 150 °C, les spectres infrarouge des échantillons obtenus au cours des deux études à l'aide du four (protocoles 1 et 2) sont proches. Cependant, nous observons que le spectre de l'échantillon traité à 200 °C selon le premier protocole présente encore un pic associé au nitrate à 1384 cm^{-1} .

Précisons que la quantification des constituants éliminés lors de chaque perte de masse est difficile, en raison d'un chevauchement des réactions. Ce même phénomène a été observé par Wieczorek-Ciurowa et Kozak (1999) qui ont montré qu'on peut former de l'hématite à basse température (75 °C) moyennant un temps de traitement de 22 semaines.

Par ailleurs, nous présentons sur la figure 5.11 un agrandissement de la zone de température entre 100 et 500 °C de la figure 5.9. Nous remarquons qu'à une température inférieure à 150 °C, le type de traitement influence fortement la perte de masse des échantillons comme il a été décrit précédemment, mais les données convergent à 300 °C. Au-delà de cette température nous observons une transformation lente caractérisée par une très faible variation de la perte de masse. Cette transformation, indépendante du temps de la réaction, est uniquement conditionnée par la température. Les phénomènes qui accompagnent cette zone seront détaillés dans la suite de cette étude.

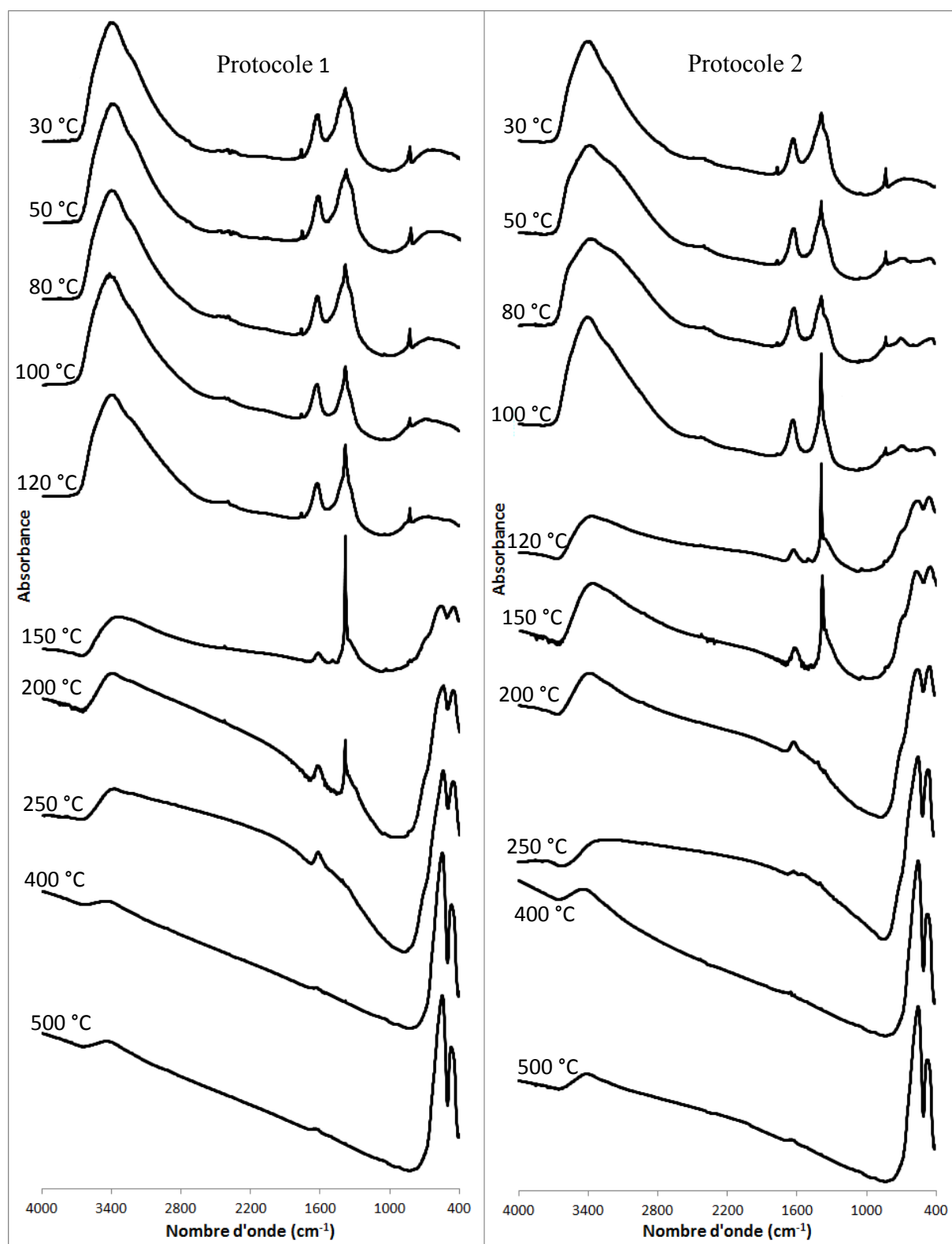


Figure 5.10 : Spectres infrarouge des produits obtenus au cours de la décomposition de la poudre de nitrate de fer nonahydraté selon les deux protocoles.

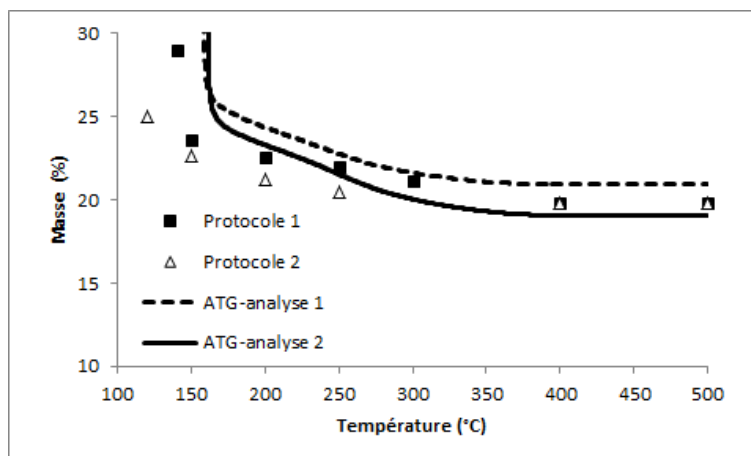


Figure 5.11 : Agrandissement de la zone 100 - 500 °C de la variation de la masse normée au cours de la décomposition du nitrate de fer nonahydraté en thermobalance et dans le four à moufle (protocole 1 : incréments d'1 h, protocole 2 : incréments de 24 h).

5.2.2.3. Evolution de la composition chimique et de la morphologie de la poudre au cours de sa transformation

Nous allons, ci-après, effectuer une étude approfondie du mécanisme réactionnel caractérisant la décomposition du nitrate de fer nonahydraté dans le four selon le premier protocole.

En analysant la figure 5.9 et en tenant compte des changements de pente entre les différents points, nous pouvons envisager quatre étapes de transformation lors du traitement des échantillons selon ce protocole 1. Ces étapes sont détaillées dans le tableau 5.12.

Etape	Zone de température (°C)	Perte de masse (%)
1	Température ambiante - 80	31,4
2	80 - 130	16,0
3	130 - 150	29,0
4	150 - 500	3,8

Tableau 5.12 : Etapes réactionnelles définies au cours de l'étude à l'aide du four à moufle (protocole 1).

Le nombre d'étapes obtenu avec le four à moufle selon le protocole 1 (4 étapes) est inférieur à celui observé au cours de l'étude en thermobalance (6 étapes). Cette différence peut être attribuée à un nombre de points expérimentaux insuffisant au cours de la première et

de la troisième étape, pour le four, qui ne nous permet pas de distinguer au niveau de chacune d'elle deux sous-étapes comme nous l'avons fait en thermobalance.

Analyse des phénomènes observés lors de l'étape 1.

La figure 5.12 présente la photo du nitrate de fer nonahydraté, ainsi que celles des produits formés dans le four à 30, 50 et 80 °C. Nous constatons un changement de l'état de la poudre avec l'augmentation de la température. Tout d'abord, elle change de couleur à une température de 30 °C en passant de violet pâle à jaunâtre. Puis, elle est fondue et la couleur devient marron clair à une température de 50 °C. Nous avons observé un pic de fusion à 53,5 °C au cours de l'analyse ATG-ATD du nitrate de fer nonahydraté. Finalement, à 80 °C, une croûte se forme à la surface de l'échantillon. Par contre, son cœur est encore à l'état liquide. De plus, la couleur de l'échantillon tend vers marron foncé.

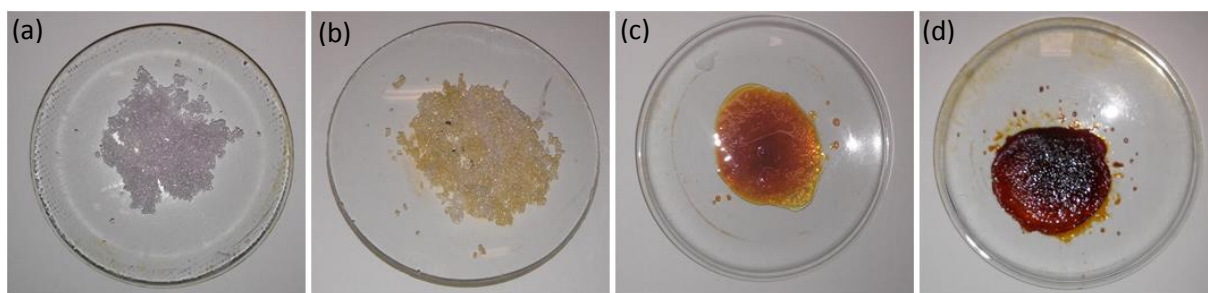


Figure 5.12 : Photos des produits obtenus au cours de la décomposition du nitrate de fer nonahydraté dans le four à moufle : (a) Nitrate de fer nonahydraté, (b) $T = 30\text{ °C}$, (c) $T = 50\text{ °C}$ et (d) $T = 80\text{ °C}$.

Les spectres infrarouge de la poudre de nitrate de fer nonahydraté et des échantillons obtenus à l'aide du four au cours de cette première étape (définie jusqu'à 80 °C) sont rassemblés sur la figure 5.13. Le spectre du précurseur ne montre aucune différence avec ceux des produits formés à 30, 50 et 80 °C. De ce fait, la perte de masse au cours de la première étape, qui est de 31,4 %, peut dans ce cas aussi, être attribuée à la perte de sept molécules d'eau de constitution (31,2 % théoriques). Ce résultat corrobore donc celui obtenu en ATG.

Analyse des phénomènes observés lors de l'étape 2.

Concernant la deuxième étape, entre 80 et 130 °C, nous pouvons constater sur la courbe de la figure 5.9, relative à la variation de la masse selon le premier protocole imposé dans le four, que celle-ci varie peu entre 80 et 100 °C. On observe ainsi un palier sur la

courbe. La masse diminue significativement au-delà de 100 °C. On peut donc avancer que si les 7 molécules d'eau de constitution sont éliminées à 80 °C, c'est-à-dire à une température bien plus faible qu'en ATG (124,5 °C), il faut atteindre une température supérieure à 100 °C pour que les réactions suivantes aient lieu, et ce malgré un séjour d'une heure dans le four à 100 °C.

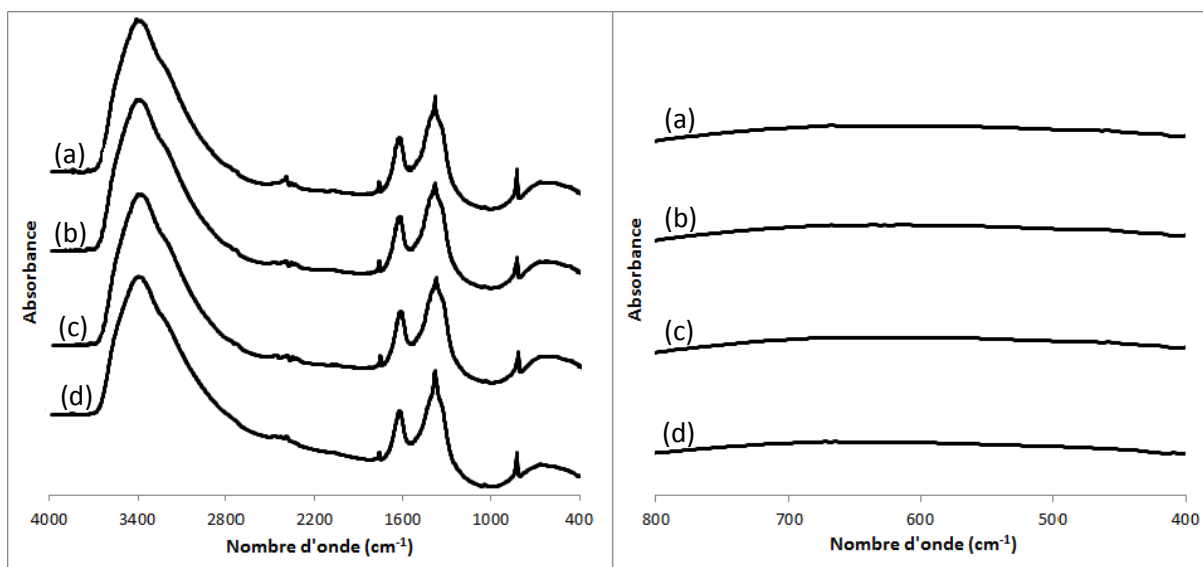


Figure 5.13 : Spectres infrarouge du nitrate de fer nonahydraté et des produits obtenus au cours de la première étape : (a) Nitrate de fer nonahydraté, (b) T = 30 °C, (c) T = 50 °C et (d) T = 80 °C.

Nous avons regroupé sur la figure 5.14 les photos des échantillons traités à une température de 100, 120 et 130 °C. Nous remarquons que les trois produits sont pâteux. Néanmoins, la couleur du produit à 100 °C est marron foncé, comme à 80 °C, alors qu'elle est noire à 120 et 130 °C. Ceci peut être dû à un changement de la composition chimique des échantillons aux deux dernières températures.

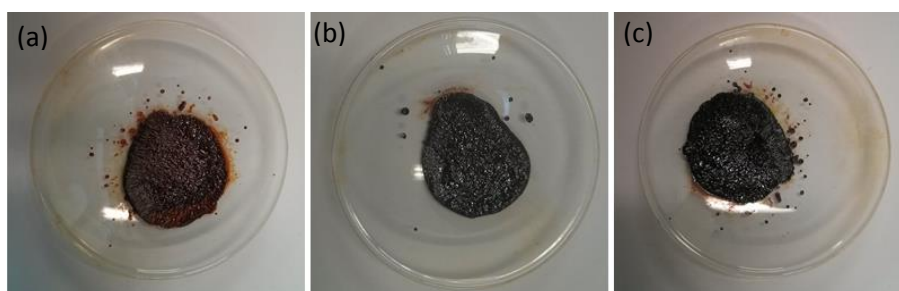


Figure 5.14 : Photos des produits obtenus à une température de 100 °C (a), 120 °C (b) et 130 °C (c).

Les spectres infrarouge correspondants sont rapportés sur la figure 5.15, sur laquelle nous avons ajouté celui du nitrate de fer nonahydraté.

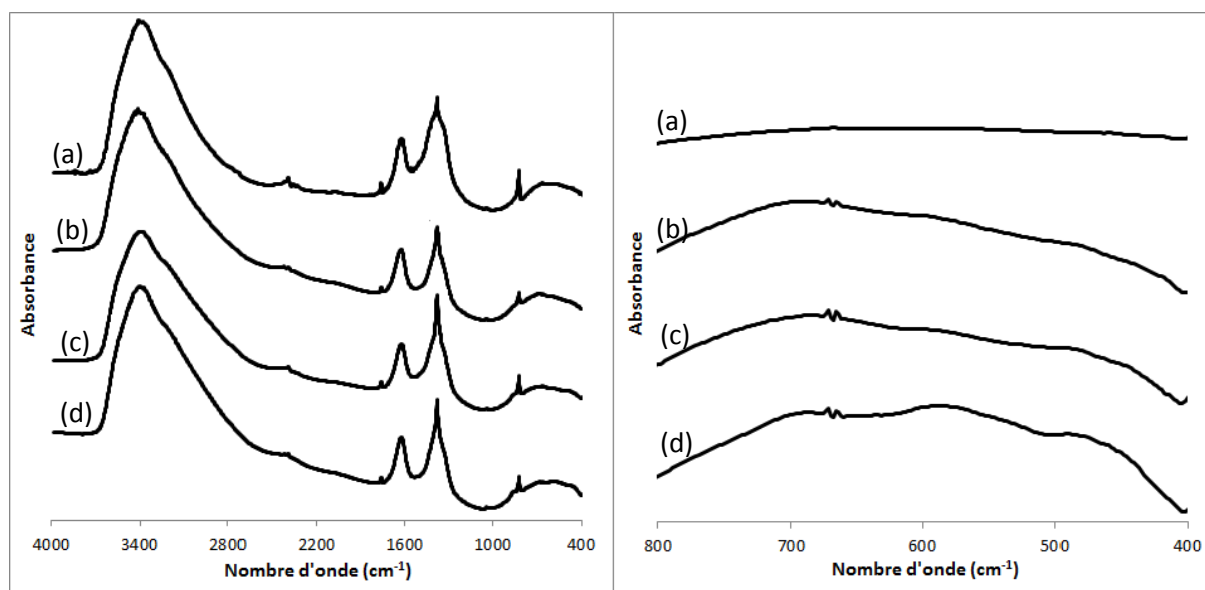


Figure 5.15 : Spectres infrarouge du nitrate de fer nonahydraté et des produits obtenus au cours de la deuxième étape : (a) Nitrate de fer nonahydraté, (b) $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ et (d) $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le spectre du précurseur montre une bande très large, à 1384 cm^{-1} , correspondant à la vibration du nitrate et aucune bande entre 800 et 400 cm^{-1} . Quant aux trois produits obtenus à 100 , 120 et $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, leur bande située à 1384 cm^{-1} rétrécit peu à peu, alors que trois bandes apparaissent entre 800 et 400 cm^{-1} . En conséquence, la deuxième étape accompagnée d'une perte de masse de $16,0\%$ est caractérisée par l'élimination de nitrate. Ce résultat corrobore celui obtenu au cours de l'étude en thermobalance. En effet, nous avons vu au cours de cette dernière étude que l'étape qui suit la perte de sept molécules d'eau de constitution est caractérisée par une perte de masse de $14,7\%$. Rappelons que nous avons proposé que cette étape soit attribuée au dégagement d'une molécule d'acide nitrique correspondant à une perte théorique de $15,6\%$. Alors qu'il faut atteindre $147,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ en thermobalance pour éliminer cette molécule d'acide nitrique, avec un temps de traitement de 12 min , $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ suffisent dans le four, mais cela impose un séjour de 6 heures dans l'appareil.

Analyse des phénomènes observés lors de l'étape 3.

Pour ce qui est de la troisième étape du protocole 1 (entre $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $150\text{ }^{\circ}\text{C}$), la masse de l'échantillon continue à diminuer fortement, puisque nous perdons $29,0\%$ de la masse

initiale en 20 °C. Des photos d'échantillons formés à 140 et 150 °C sont présentées sur la figure 5.16. Les deux produits sont sous forme poudreuse. De plus, nous remarquons que leur couleur est un mélange de noir et de marron.

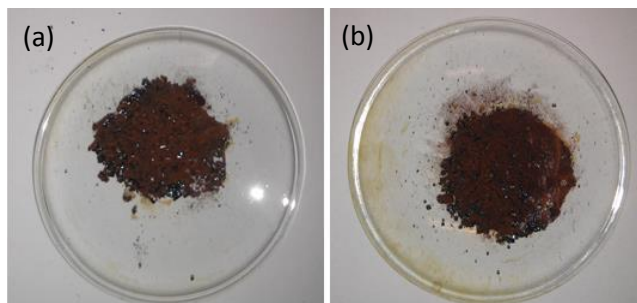


Figure 5.16 : Photos des produits obtenus à une température de 140 °C (a) et 150 °C (b).

Concernant les spectres infrarouge de ces produits, la figure 5.17 montre que l'augmentation de température entraîne un rétrécissement du pic correspondant à la vibration du nitrate (1384 cm^{-1}) et une évolution progressive des bandes situées entre 800 et 400 cm^{-1} . Par ailleurs, ces spectres sont semblables à ceux de la ferrihydrite, qui sont également reportés sur la figure 5.17.

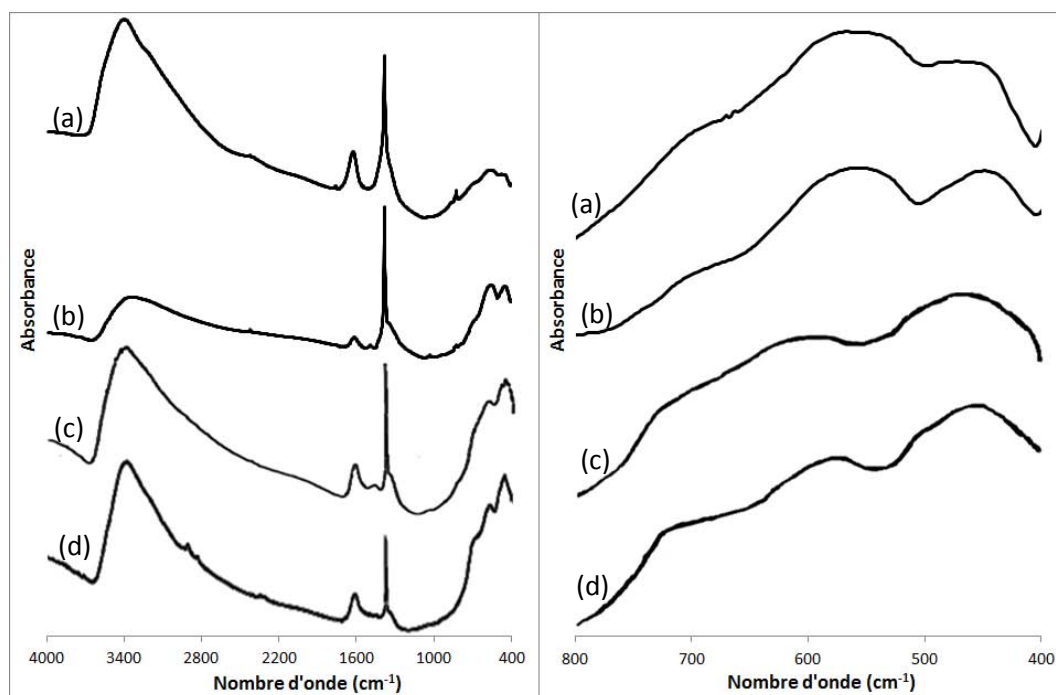


Figure 5.17 : Spectres infrarouge des produits obtenus au cours de la troisième étape et des ferrihydrites 2-line et 6-line : (a) $T = 140\text{ °C}$, (b) $T = 150\text{ °C}$, (c) ferrihydrite 2-line et (d) ferrihydrite 6-line (Mazzetti et Thistlethwaite, 2002).

Afin d'obtenir plus d'informations sur la composition chimique, nous avons comparé, sur la figure 5.18, les diffractogrammes RX des produits formés à 140 et 150 °C avec ceux des ferrihydrites 2-line et 6-line (Majzlan et al., 2004) et de l'hématite de référence. Les spectres des constituants que nous avons formés présentent un pic à un angle de 62,1°, qui peut être attribué à la ferrihydrite et des pics aux angles de 23,9, 33,0 35,2, 41,0, 49,2, et 53,7°, qui peuvent être attribués à l'hématite. Ces résultats montrent qu'à une température de 140 °C, nous pouvons commencer à aborder la transformation de la ferrihydrite en hématite dans le cadre du protocole 1 du four. En outre, on ne note pas de différence significative entre les spectres des produits formés à 140 et 150 °C ce qui laisse penser que la transformation de la ferrihydrite est lente dans ces conditions de température.

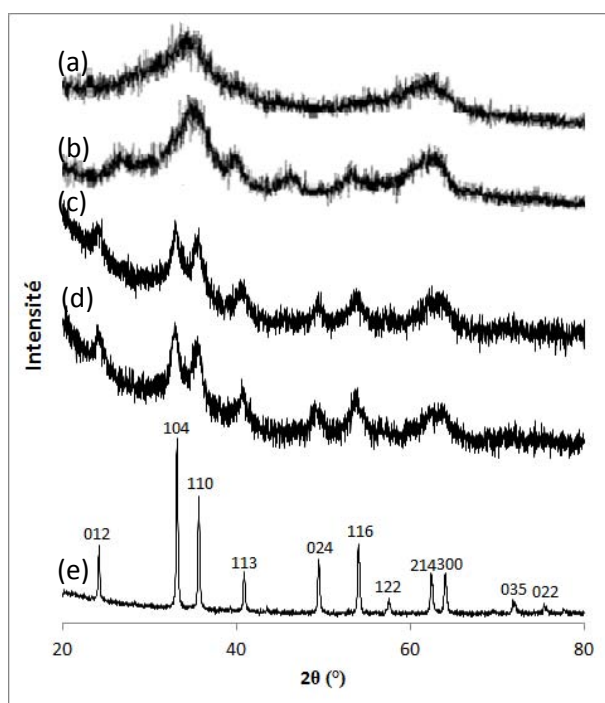


Figure 5.18 : Diffractogrammes aux rayons X de la ferrihydrite 2-line (Majzlan et al., 2004) (a), de la ferrihydrite 6-line (Majzlan et al., 2004) (b), des produits obtenus à une température de 140 °C (c) et 150 °C (d) ainsi que de l'hématite de référence (e).

Néanmoins, ces analyses DRX ne nous permettent pas de définir le type de ferrihydrite produite au cours de la décomposition du nitrate de fer nonahydraté dans le four à moufle. Précisons que nous n'avons pas pu analyser par diffraction de rayons X les produits formés dans le four à une température inférieure à 140 °C, car ils ne sont pas sous forme poudreuse.

Les analyses par spectroscopie Raman confirment également ces observations (figure 5.19). En effet, le spectre Raman de l'échantillon récupéré dans le four à 140 °C montre deux

pics à des nombres d'onde de 1310 et 661 cm^{-1} qui peuvent être attribués à la ferrihydrite (Mazzetti et Thistlethwaite, 2002) et des pics à 479, 406, 290 et 221 cm^{-1} qui peuvent être liés à l'hématite. En conséquence, comme nous l'avons vu précédemment, à une température de 140 °C, la réaction de transformation de la ferrihydrite en hématite est amorcée.

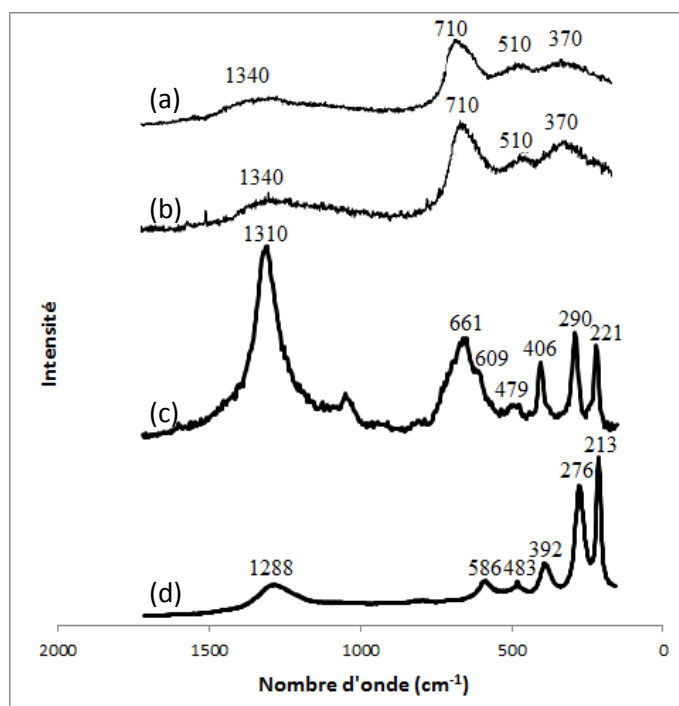


Figure 5.19 : Spectres Raman de la ferrihydrite 2-line (Mazzetti et Thistlethwaite, 2002) (a), de la ferrihydrite 6-line (Mazzetti et Thistlethwaite, 2002) (b), du produit obtenu à une température de 140 °C (c) et de l'hématite de référence (d).

La perte de masse au cours de la troisième étape (29,0 %) est proche de celle obtenue en thermobalance : 7 % au cours de la quatrième étape et 22 % au cours de la cinquième étape, soit un total de 29 %. Néanmoins, l'étude à l'aide du four ne nous permet pas de distinguer deux étapes comme celles observées au cours de l'étude en thermobalance. Concernant, la composition chimique des produits formés soit dans le four soit en thermobalance, nous avons remarqué que cette zone réactionnelle est caractérisée par l'élimination de nitrate et par la formation de la ferrihydrite comme produit intermédiaire. Cependant, comme nous l'avons déjà évoqué précédemment au cours de l'étude en thermobalance, nous ne pouvons pas aller plus loin sur la manière selon laquelle le nitrate est éliminé. Notons que pour cette étape également, la plage de température est plus basse dans le four selon le protocole 1 (130 - 150 °C) qu'en thermobalance (147,6 - 200 °C) et bien plus étroite. Par contre, le fait d'exposer l'échantillon à de longs temps de traitement dans le four

(protocole 2) permet d'amorcer la transformation de la ferrihydrite en hématite à une température inférieure à 150 °C, ce qui n'est pas possible en thermobalance compte tenu de la rapidité de l'augmentation de température.

Analyse des phénomènes observés lors de l'étape 4.

Nous allons maintenant nous intéresser aux phénomènes qui se déroulent au cours de la dernière étape du protocole 1, entre 150 et 500 °C. Nous présentons tout d'abord sur la figure 5.20 les photos des échantillons récupérés au cours de cette étape.

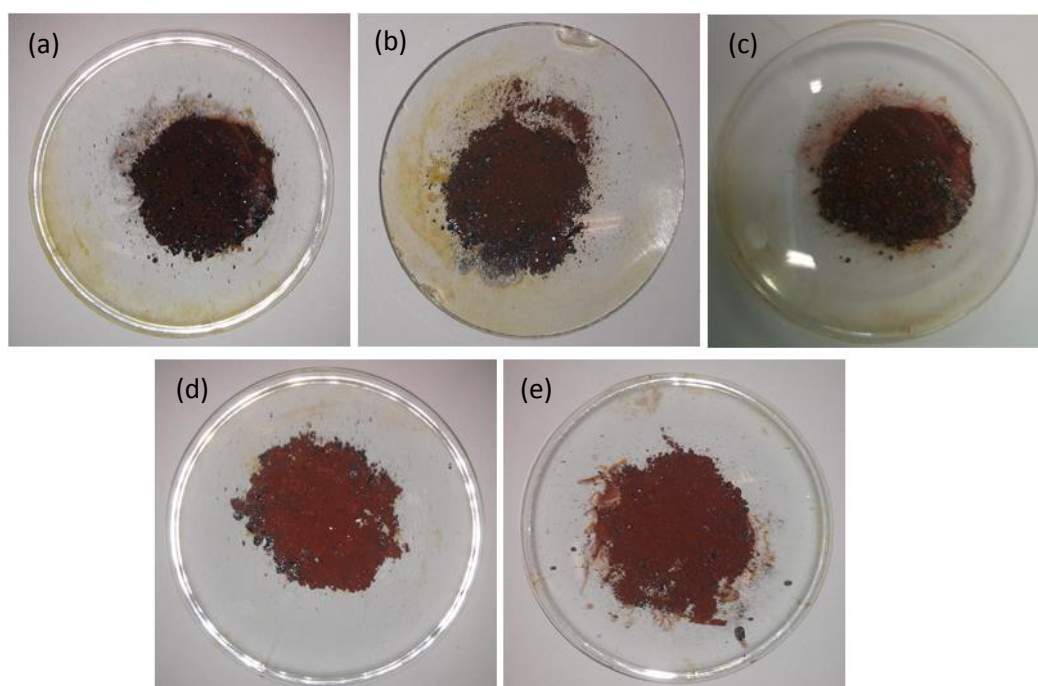


Figure 5.20 : Photos des produits obtenus au cours de la décomposition du nitrate de fer nonahydraté dans le four à moufle : (a) $T = 200\text{ °C}$, (b) $T = 250\text{ °C}$, (c) $T = 300\text{ °C}$, (d) $T = 400\text{ °C}$ et (e) $T = 500\text{ °C}$.

Les cinq échantillons obtenus à 200, 250, 300, 400 et 500 °C sont sous forme poudreuse. Cependant, l'augmentation de la température de traitement conduit à un changement de la couleur des échantillons d'un mélange de noir et marron à 200, 250 et 300 °C à une couleur rouge à 400 et 500 °C, caractéristique de l'hématite.

Sur la figure 5.21 sont rassemblés les spectres infrarouge des échantillons formés au cours de la quatrième étape, ainsi que celui de l'hématite de référence. Les échantillons ne présentent plus de pic correspondant au nitrate à partir d'une température de 250 °C. Entre 800 et 400 cm^{-1} , l'intensité de la bande attribuée à la ferrihydrite à 700 cm^{-1} diminue et en

contrepartie l'intensité des bandes caractéristiques de l'hématite, situées autour de 460 et 570 cm^{-1} , augmente. A partir d'une température de 400 °C, la formation de l'hématite est confirmée en comparant le spectre à cette température avec celui de l'hématite de référence.

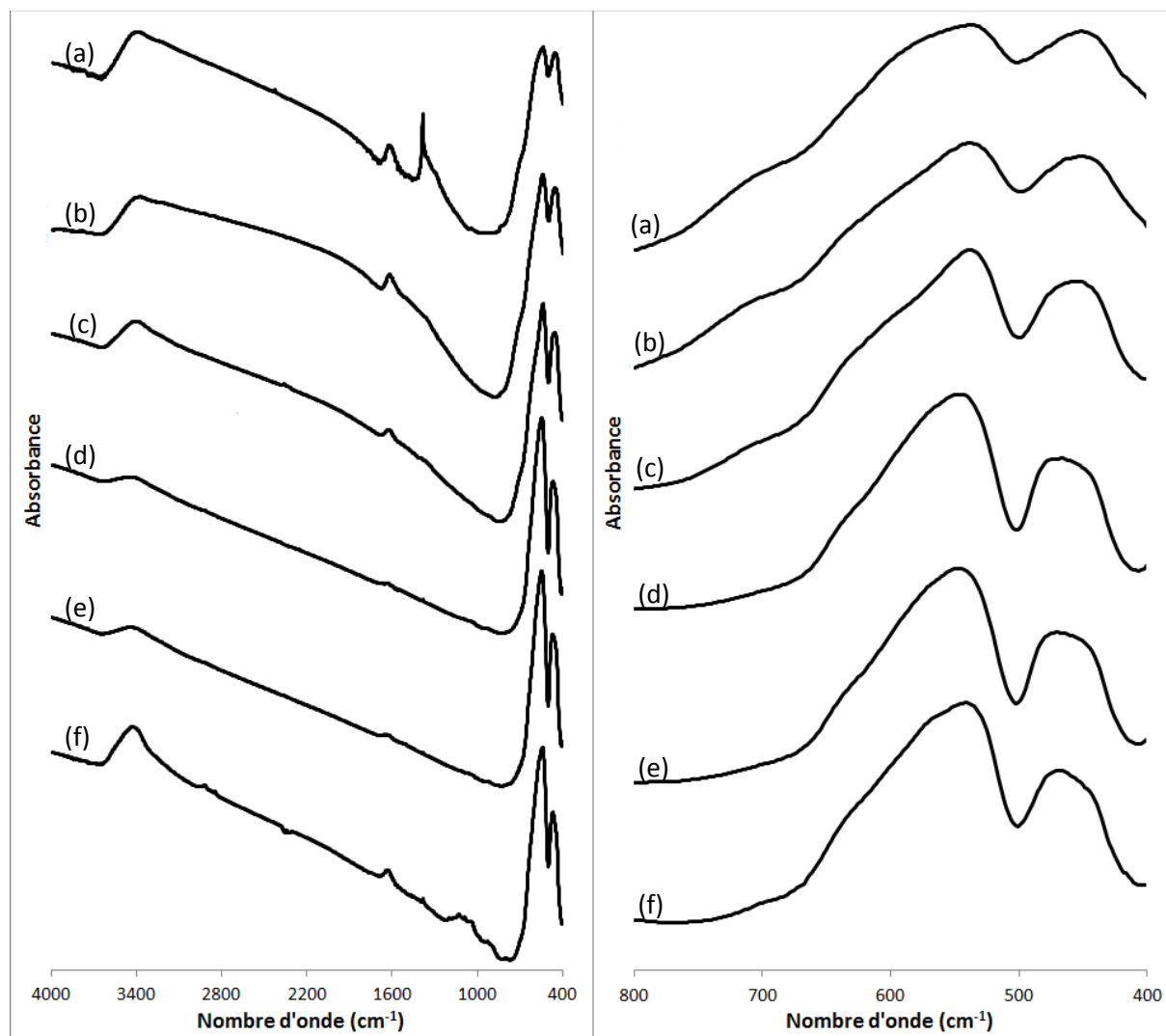


Figure 5.21 : Spectres infrarouge des produits obtenus au cours de la quatrième étape et de l'hématite de référence : (a) T = 200 °C, (b) T = 250 °C, (c) T = 300 °C, (d) T = 400 °C, (e) T = 500 °C et (f) hématite de référence.

Cette dernière étape est accompagnée par une perte de masse de 3,8 %. Elle est semblable à celle obtenue en thermobalance (3,8 %). Cependant, la zone de température de cette dernière étape diffère selon la méthode utilisée : elle est observée entre 150 et 500 °C au cours de l'étude à l'aide du four à moufle selon le protocole 1 et entre 200 et 500 °C au cours de l'étude en thermobalance. Pour ce qui est du traitement dans le four en suivant le protocole 2, cette dernière étape débute vers 120 °C. Comme nous l'avons vu précédemment, ceci peut être attribué à un temps de séjour plus élevé dans le four qu'en thermobalance.

De plus, sur les spectres infrarouge des figures 5.7, 5.10 et 5.21, nous remarquons que, quelle que soit la méthode d'investigation (four ou thermobalance), la dernière étape correspondant à la transformation de la ferrihydrite en hématite est accompagnée par l'élimination de nitrate résiduel. Cependant, comme nous l'avons vu au cours de l'étude en thermobalance, cette étape peut également être accompagnée par l'élimination d'eau de déshydroxylation. Par contre, nous ne pouvons pas aller plus loin pour interpréter la manière selon laquelle ces constituants sont dégagés, compte tenu de la méconnaissance de la formule de la ferrihydrite.

Cette étude a été complétée par des analyses par diffraction de rayons X pour mieux caractériser cette dernière étape. La figure 5.22 regroupe les diffractogrammes RX des produits traités à 300 et 400 °C, ainsi que celui de l'hématite de référence. A une température de 300 °C, nous observons des pics correspondant à ceux de l'hématite mais qui sont larges et de faible intensité, ce qui montre que le produit obtenu a une faible cristallinité. Quant au produit formé à 400 °C, il est de haute cristallinité en présentant des pics fins et intenses. Ces résultats corroborent ceux obtenus par spectroscopie infrarouge. De plus, ils confirment que la transformation de la ferrihydrite en hématite est une réaction lente, et même avec un temps de séjour élevé dans le four à moufle, nous n'obtenons un produit parfaitement cristallisé qu'à une température supérieure à 400 °C.

5.2.2.4. Comparaison avec les résultats bibliographiques

Différents auteurs ont étudié la transformation des ferrihydrites 2-line et 6-line en hématite. Leurs études sont présentées ci-dessous par ordre chronologique.

Eggleton et Fitzpatrick (1988) ont réalisé une étude sur la décomposition des ferrihydrites 2-line et 6-line en se basant sur des analyses spectroscopiques d'absorption de rayons X. Cette étude leur a permis de définir un mécanisme en deux étapes qui a été confirmé par des analyses thermiques sous atmosphère d'azote. En effet, ces auteurs ont noté dans un premier temps la formation de maghémite à une température de 300 °C. Dans un second temps, celle-ci a été transformée en hématite à des températures supérieures.

Schwertmann (1988), quant à lui, a montré que la décomposition de la ferrihydrite en thermobalance est effectuée comme suit : une première étape correspondant à la transformation de la ferrihydrite en hématite et une deuxième étape, à partir de 300 °C, associée à la cristallisation de l'hématite.

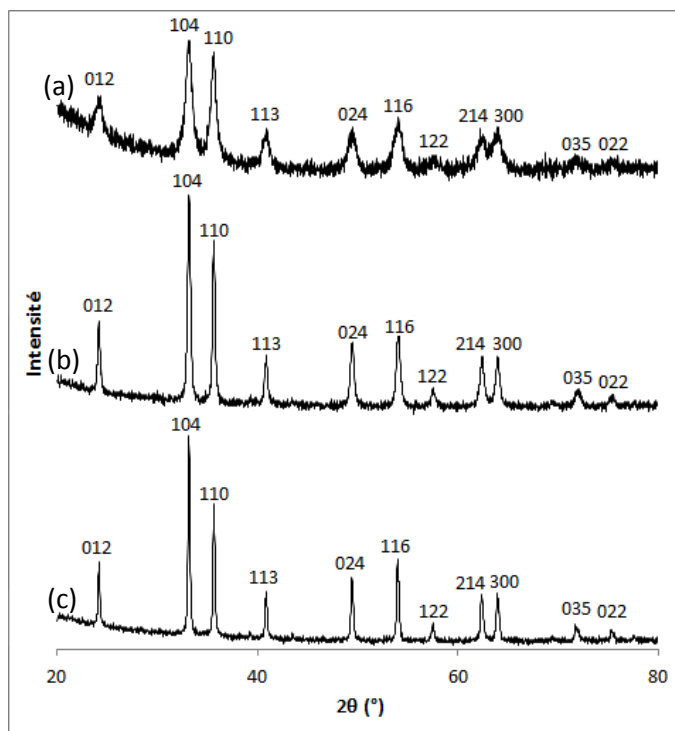


Figure 5.22 : Diffractogrammes des produits obtenus à 300 °C (a) et 400 °C (b) ainsi que de l'hématite de référence (c).

Campbell et al. (1997) ont étudié la décomposition de la ferrihydrite 6-line par ATG-ATD sous deux atmosphères d'azote différentes (pureté $\geq 99,6$ %, pureté $\geq 99,9$ %). Sous N_2 avec une pureté $\geq 99,6$ %, ils ont montré que la formation de l'hématite est effectuée en une seule étape. Cependant, sous N_2 avec une pureté $\geq 99,9$ %, ils ont observé le même mécanisme que celui proposée par Schwertmann (1988). Ces résultats ont également été confirmés par des analyses de rayons X.

En ce qui concerne nos résultats, grâce aux analyses par spectroscopie infrarouge et par diffraction de rayons X, nous avons montré qu'aucun produit intermédiaire n'est formé au cours de la transformation de la ferrihydrite en hématite. De plus, nous avons remarqué une très faible perte de masse au-delà de 300 °C. Le produit formé à cette dernière température est l'hématite mais de faible cristallinité. Ainsi, nous pouvons envisager que la transformation de la ferrihydrite en hématite est effectuée en deux sous-étapes :

- la première correspondant à la transformation de la ferrihydrite en hématite amorphe,
- la deuxième associée à la cristallisation de l'hématite.

Ces constatations corroborent celles présentées par Schwertmann (1988) d'une part et par Campbell et al. (1997) d'autre part.

5.2.2.5. Synthèse des résultats sur la poudre traitée dans le four à moufle

La décomposition de la poudre de nitrate de fer nonahydraté dans le four à moufle selon le premier protocole est caractérisée par quatre pertes de masse successives qui peuvent être rassemblées en trois phases. Tout d'abord, la poudre est transformée en nitrate de fer dihydraté, en perdant sept molécules d'eau de constitution. Ensuite, selon une phase rapide, elle perd du nitrate jusqu'à la formation d'un produit composé de ferrihydrite et d'une faible quantité d'hématite. Finalement, ce composé intermédiaire est complètement transformé en hématite selon une phase réactionnelle plus lente par rapport aux autres. Cette dernière phase est accompagnée de l'élimination d'eau de déshydroxylation mais aussi de nitrate résiduel. De plus, cette troisième phase peut être dissociée en deux étapes : la première correspondant à la transformation de la ferrihydrite en hématite amorphe et la deuxième correspondant à la cristallisation de l'hématite. Ces résultats corroborent ceux obtenus au cours de l'étude en thermobalance. Par contre, les différentes phases ont lieu à des températures inférieures dans le four à moufle en raison d'un traitement thermique prolongé par rapport à la thermobalance.

5.2.3. Résultats obtenus avec la veine de séchage

L'étude en thermobalance et à l'aide du four à moufle ne permettent pas de réaliser une analyse approfondie des phénomènes qui ont lieu à des températures inférieures à 100 °C. Autrement dit, ces deux méthodes d'investigation ne permettent pas de bien comprendre les phénomènes se déroulant pendant l'élimination de deux puis de cinq molécules d'eau de constitution lors du traitement thermique de la poudre de nitrate de fer nonahydraté. C'est pourquoi, nous avons utilisé une veine de séchage qui permet de travailler aux basses températures.

Cette étude a été effectuée pour des températures de l'air de séchage variant de 40 à 80 °C, qui est la température maximale que l'on peut atteindre avec cet appareil.

5.2.3.1. Présentation des conditions opératoires

Nous avons effectué des essais de décomposition de la poudre de nitrate de fer nonahydraté avec la veine de séchage sous les conditions opératoires rassemblées dans le tableau 5.13.

N° essai	Température de l'air de séchage (°C)	Vitesse de l'air de séchage (m.s ⁻¹)	Masse d'échantillon (g)
1	80	0,8	7
2	60	0,8	7
3	53	0,8	7
4	40	0,8	7
5	80	0,8	0,5

Tableau 5.13: Conditions opératoires retenues pour les essais de séchage de la poudre de nitrate de fer nonahydraté.

Ces essais ont été réalisés avec une vitesse de l'air fixée à 0,8 m.s⁻¹. Cette vitesse nous permet de travailler dans des conditions proches de celles en réacteur à lit fluidisé. De plus, c'est la vitesse d'air maximale que l'on peut atteindre dans la veine de séchage.

Comme décrit dans le chapitre 2, deux types de support porte-échantillon en forme de disques ont été utilisés. Le premier support est tapissé par une mince épaisseur de coton permettant d'assurer une répartition quasi-uniforme de l'échantillon à sa surface au cours de l'opération. La masse d'échantillon étudiée est alors relativement élevée : 7 g. Le deuxième support permet de réaliser des essais avec des échantillons de faible épaisseur et de faible quantité : 0,5 g.

Par ailleurs, quelques essais ont été menés avec une mince épaisseur de coton mouillé uniquement par de l'eau distillée et ayant les mêmes dimensions que le support d'échantillon. Ces essais représentent le cas de référence de notre étude. La comparaison entre les résultats obtenus avec la poudre de nitrate de fer nonahydraté et ceux sur l'eau nous permettra de mieux identifier certains phénomènes qui se produisent lors de l'élimination de l'eau de constitution. Au cours de ces essais sur le séchage de l'eau, nous avons gardé constantes la masse d'échantillon à 7 g et la vitesse de l'air à 0,8 m.s⁻¹. Par contre, nous avons fait varier la température de l'air de séchage entre 40 et 80 °C, comme pour les études sur la poudre.

5.2.3.2. Cas de référence : séchage de l'eau

Un premier essai type de séchage a été réalisé à 80 °C.

La figure 5.23 présente l'évolution de la masse normée en pourcentage et de la température de surface de l'échantillon en fonction du temps, pour une température de l'air

fixée à 80 °C. Nous présentons également sur cette figure la dérivée de la masse en fonction du temps.

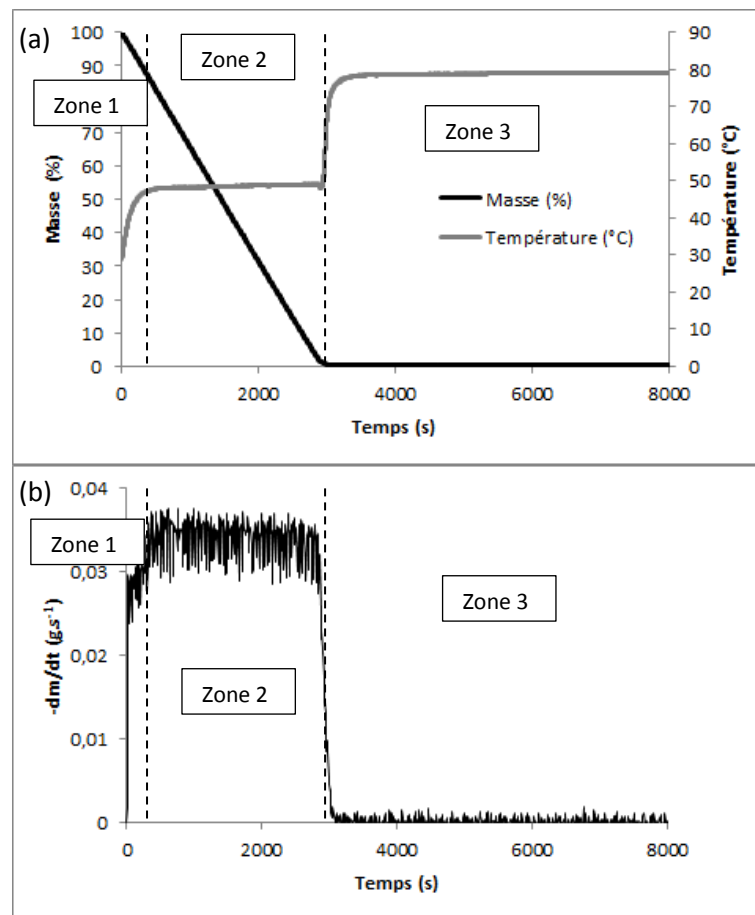


Figure 5.23 : Séchage du coton mouillé dans la veine de séchage. (a) Evolution de la masse normée et de la température de surface en fonction du temps et (b) dérivée de la masse en fonction du temps.

Ces courbes nous permettent de distinguer trois zones :

- la période d'initiation (zone 1 - jusqu'à 380 secondes), très rapide, correspond à la mise en régime thermique de l'échantillon. Au cours de cette période, le flux d'énergie fourni par de l'air chaud au produit sert essentiellement à l'échauffement du solide. Cette phase est caractérisée par une augmentation rapide de la température du produit qui à son tour, en augmentant la pression d'équilibre (pression de vapeur saturante pour de l'eau distillée), va conduire à une élévation de la vitesse d'évaporation. A la fin de cette période, le flux d'énergie apporté compense essentiellement la quantité d'énergie nécessaire à l'évaporation de l'eau. La température du produit et la vitesse

d'évaporation tendent vers des valeurs constantes. C'est le début de la période d'évaporation à vitesse constante,

- la période de séchage à vitesse constante (zone 2 - entre 380 et 3000 secondes), est caractérisée par une température constante de l'échantillon, égale à 48,8 °C, et par une variation linéaire de la masse jusqu'à l'élimination quasi totale de l'eau distillée. Pendant cette période, le flux de chaleur fourni par de l'air chaud à la surface de l'échantillon compense l'enthalpie d'évaporation de l'eau. On élimine les molécules d'eau ayant de très faibles énergies de liaison avec la matière solide. La pression partielle de la vapeur d'eau à la surface du solide humide (pression d'équilibre) est celle de la vapeur saturante de l'eau à la température du produit,
- à la fin de la zone 2, lorsque la totalité de l'eau a été éliminée, la température du coton augmente brusquement pour atteindre la valeur de consigne fixée à 80 °C (zone 3). Dans le cas du séchage de solides poreux ou de solutions cette phase est nommée période de séchage à vitesse décroissante. Pendant cette période, l'augmentation des forces de liaison entre l'eau et le substrat solide ou entre les molécules en phase liquide, ainsi qu'une superposition, au transport convectif, de la résistance de transfert de l'eau de l'intérieur de la solution ou du solide vers la surface, conduisent à une diminution de la pression partielle de l'eau en surface (pression d'équilibre) qui a pour conséquence un ralentissement de la vitesse d'évaporation. Le flux de chaleur apporté au produit devient supérieur à celui nécessaire à l'évaporation, ce qui entraîne une augmentation de la température du solide jusqu'à un état d'équilibre. La température du solide est celle de l'air chaud.

D'autres essais ont été réalisés à différentes températures de l'air de séchage. Le même type de courbe a été obtenu. Ces résultats sont présentés dans l'annexe 5.A. Par ailleurs, grâce à ces résultats nous avons pu évaluer les coefficients de transferts de chaleur et de matière selon la méthodologie développée dans cette annexe. Ils sont respectivement de $54 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ et de $0,97.10^{-3} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Ces valeurs sont semblables à celles déjà obtenues par Labouffie (2013).

5.2.3.3. *Traitement de la poudre de nitrate de fer nonahydraté dans la veine de séchage*

Afin de comprendre les phénomènes se déroulant au cours de la première phase de décomposition de la poudre de nitrate de fer nonahydraté, c'est à dire, pendant l'élimination

de deux puis de cinq molécules d'eau de constitution, nous avons effectué des essais dans la veine de séchage.

5.2.3.3.1. Présentation des résultats d'un essai type

Nous présentons, tout d'abord, les résultats d'un essai type réalisé avec les conditions opératoires suivantes : une température de 80 °C, une vitesse de l'air de 0,8 m.s⁻¹ et une masse d'échantillon de 7 g.

Nous avons rassemblé sur la figure 5.24 les courbes de l'évolution de la masse et de la température de surface de l'échantillon en fonction du temps. Ces courbes peuvent être divisées en cinq zones :

- la première zone jusqu'à 305 secondes est caractérisée par une augmentation rapide de la température du produit pour atteindre un palier à 52 °C. De plus, sur la courbe de dérivée de la masse, nous constatons que la vitesse d'évaporation augmente rapidement. Cette première zone, identique à celle observée lors du séchage de l'eau distillée, est qualifiée de période d'initiation.
- entre 305 et 698 secondes (zone 2), la température de surface et la vitesse de séchage sont constantes. Cette deuxième zone est qualifiée de période de séchage à vitesse constante. Par ailleurs, nous notons que pendant cette période, la température de l'échantillon est de 52 °C pour une température de l'air de séchage de 80 °C. La valeur de température observée sur le palier est proche de celle enregistrée lors de l'évaporation de l'eau distillée à 80 °C (48,8 °C) (figure 5.23).
- la troisième zone, entre 698 et 1718 secondes, est caractérisée par une augmentation de la température de l'échantillon pour atteindre une valeur égale à 74 °C. De plus, la courbe de dérivée de la masse montre que la vitesse d'évaporation diminue,
- entre 1718 et 4400 secondes (zone 4), la température de surface varie très peu (entre 74 et 79 °C). Cette dernière température est proche de celle du séchoir (80 °C). Cette zone est également caractérisée par une diminution de la vitesse de perte en masse, un peu moins forte que pour la zone 3.
- au-delà de 4400 secondes (zone 5) la température de l'échantillon est constante et égale à 80 °C et la vitesse de perte en masse est faible.

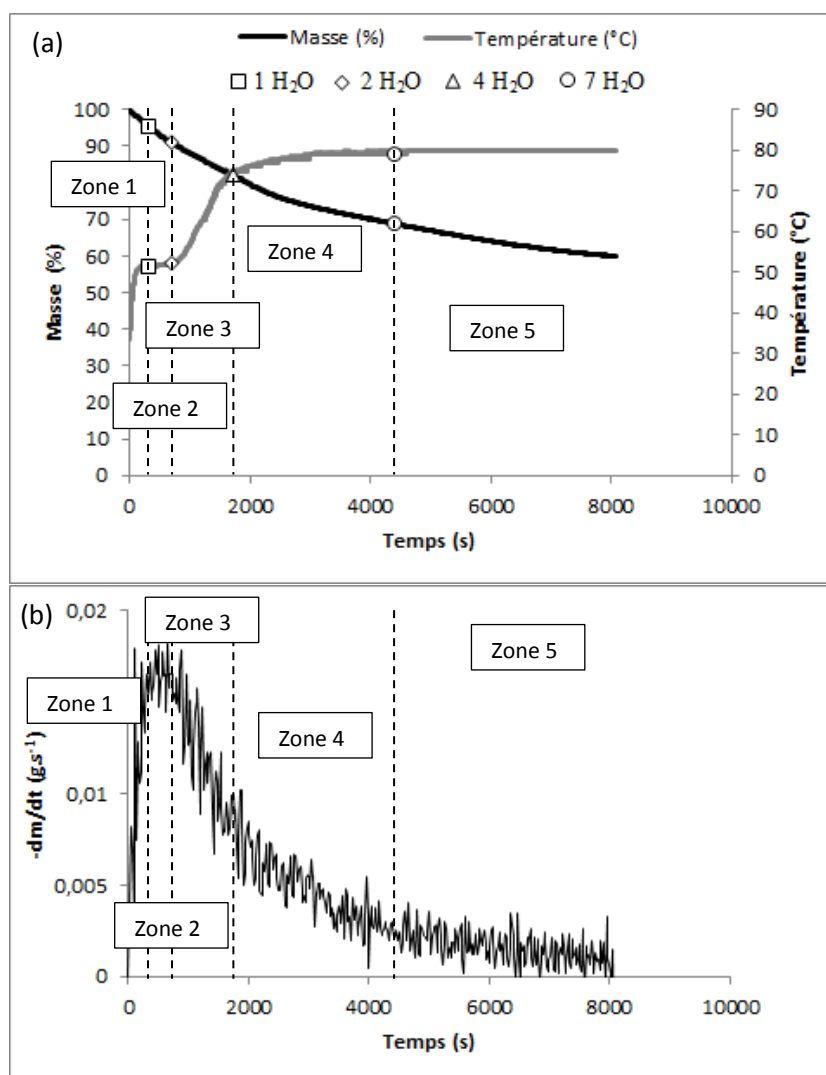


Figure 5.24 : Séchage de la poudre de nitrate de fer nonahydraté dans la veine de séchage. Evolution de la masse normée et de la température de surface (a) ainsi que de la dérivée de la masse (b) en fonction du temps.

Afin de comprendre les différents phénomènes qui accompagnent le séchage de la poudre, nous avons présenté sur la figure 5.25 les évolutions, entre la température ambiante et 200 °C, de la masse normée et du flux de chaleur obtenues en thermobalance et déjà présentées sur la figure 5.1 (vitesse de montée en température de 10 °C.min⁻¹ et masse d'échantillon de 12 mg). Sur cette figure, nous représentons aussi le pourcentage de masse normée correspondant à la perte théorique d'une molécule d'eau de constitution, ainsi que de deux, quatre et sept molécules d'eau. Ces mêmes points ont également été ajoutés sur la figure 5.24-(a) relative à la veine de séchage.

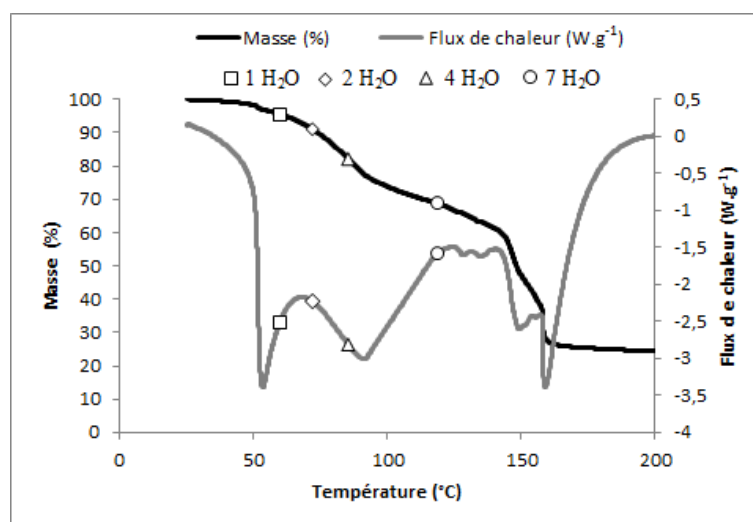


Figure 5.25 : Courbes obtenues en thermobalance
(intervalle de température entre 25 et 200 °C).

De ces résultats on peut conclure que :

- au cours de la période d'initiation (zone 1), l'échantillon perd une molécule d'eau de constitution, ce qui correspond à une perte de masse théorique de 4,5 %,
- la période de séchage à vitesse constante (zone 2) est accompagnée par la fusion du nitrate de fer nonahydraté et par la perte d'une autre molécule d'eau de constitution. Ces deux phénomènes couplés et fortement endothermiques (fusion et évaporation) sont à l'origine de la présence du palier de température. Précisons que l'échantillon perd une molécule d'eau de constitution au cours de cette période, soit une perte cumulée à la fin de cette période de deux molécules d'eau de constitution, correspondant à une perte de masse théorique de 8,9 %,
- la première période de perte en masse à vitesse décroissante (zone 3) est accompagnée par la perte progressive de deux molécules d'eau de constitution, soit ici encore une perte de masse théorique de 8,9 %,
- la deuxième période de perte en masse à vitesse décroissante (zone 4) est associée à la perte progressive de trois molécules d'eau de constitution jusqu'à ce que la température de l'échantillon atteigne une valeur proche de celle du palier de 80 °C. Autrement dit, d'une manière cumulée, la poudre perd sept molécules d'eau de constitution, ce qui correspond à une perte de masse théorique de 31,2 %,
- au cours de la cinquième période, c'est-à-dire au-delà du temps correspondant à l'évaporation de sept molécules d'eau de constitution, la perte de masse observée de 8,9 % peut être attribuée, comme nous l'avons vu au cours de l'étude du mécanisme

réactionnel de la poudre, au début de la suite des réactions qui conduisent à la perte de nitrate.

5.2.3.3.2. Effet de la température de l'air

Dans le but de généraliser ces constatations, nous avons réalisé des essais de séchage de la poudre à différentes températures présentées dans le tableau 5.13 (essais 1 à 4). La figure 5.26 présente l'influence de la température de l'air sur le séchage de la poudre. De plus, nous avons porté sur cette figure les points représentant la perte d'une, de deux, de quatre et de sept molécules d'eau de constitution. Les courbes de dérivée de la masse en fonction du temps obtenues pour ces différentes températures de l'air de séchage sont rassemblées dans l'annexe 5.B.

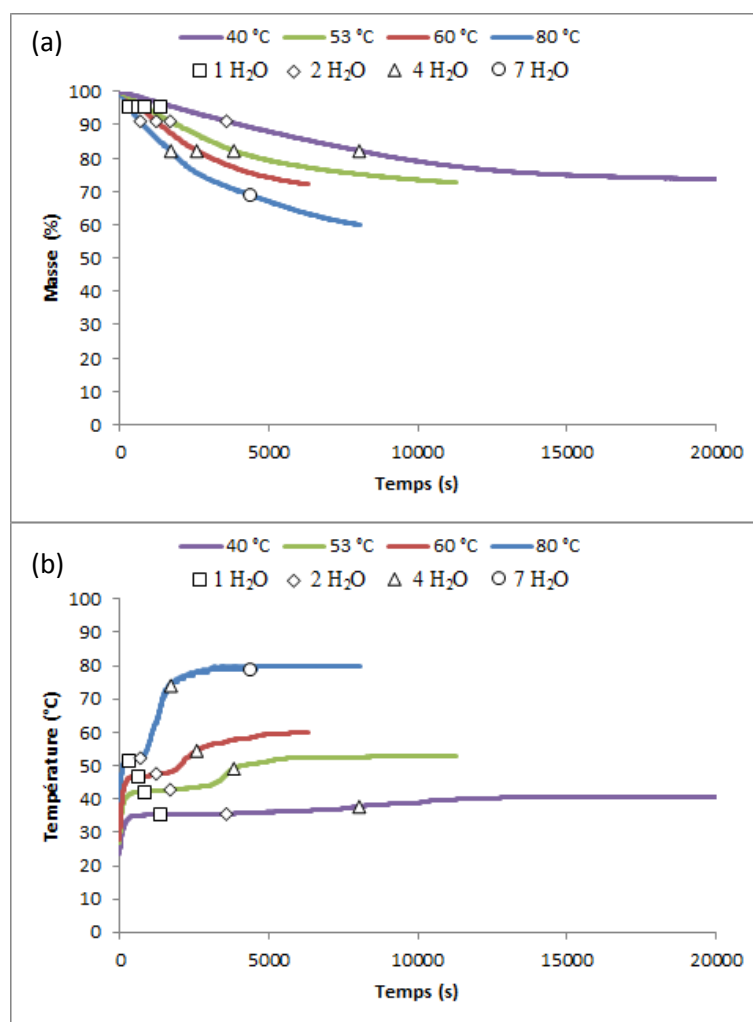


Figure 5.26 : Effet de la température de l'air sur le séchage de la poudre. Evolutions de la masse normée (a) et de la température de surface (b) en fonction du temps.

Nous remarquons que l'augmentation de la température de l'air de séchage conduit à :

- une augmentation de la température de l'échantillon pendant la période d'évaporation à vitesse constante,
- une augmentation de la vitesse de séchage. En effet, cette augmentation peut être expliquée par l'accroissement, avec la température, de la pression d'équilibre qui est la force motrice de l'évaporation.

Par ailleurs, sur la figure 5.27 sont portées les évolutions de la température de surface correspondant à la perte d'une, de deux, de trois, de quatre et de sept molécules d'eau de constitution en fonction de la température de l'air de séchage.

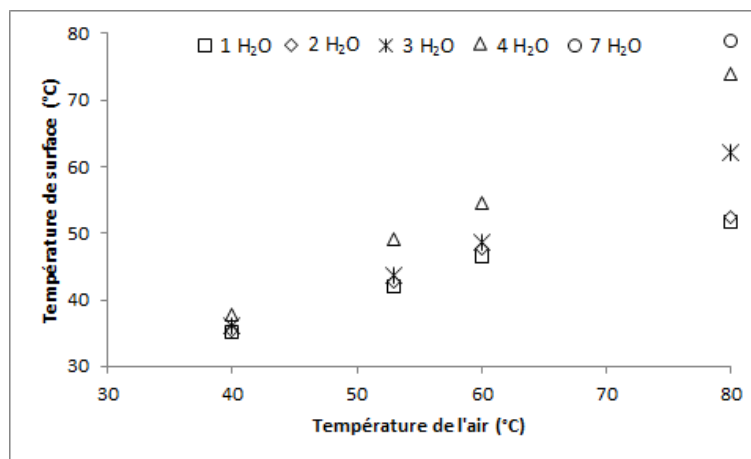


Figure 5.27 : Effet de la température de l'air sur la température de la perte des molécules d'eau de constitution.

Comme pour ce qui a été détaillé ci-dessus, quelle que soit la température de l'air de séchage, on a toujours des périodes d'initiation et d'évaporation à vitesse constante accompagnées par une perte rapide de deux molécules d'eau de constitution.

Ensuite, l'élimination de deux puis de trois molécules d'eau de constitution au cours de la transformation de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est un processus lent qui est favorisé par la température.

Par ailleurs, la figure 5.27 montre que :

- quelle que soit la température de l'air de séchage, l'élimination des deux premières molécules d'eau de constitution est effectuée pratiquement à la même température.

Ainsi, on peut conclure que ces deux premières molécules d'eau de constitution ont pratiquement les mêmes énergies de liaison avec les autres constituants présents dans l'échantillon. Par ailleurs, l'élimination facile de ces molécules pendant les périodes d'initiation et d'évaporation à vitesse constante nous laisse penser qu'elles ont des comportements analogues à l'eau libre dans un produit humide,

- l'élimination des deux puis des trois molécules d'eau de constitution suivantes nécessite une température plus élevée que celle de l'élimination des deux premières molécules d'eau de constitution. Ceci montre que l'énergie de liaison eau – produit augmente progressivement avec la diminution de l'humidité de l'échantillon. Ce phénomène conduit à une diminution de l'activité de l'eau en surface. Cette grandeur est définie comme le rapport entre la pression d'équilibre et la pression de vapeur saturante de l'eau. Il conduit aussi à une augmentation de l'enthalpie d'évaporation. En effet, l'énergie nécessaire à l'évaporation comprend la rupture de la liaison eau – substrat et la vaporisation de l'eau. Ces différents phénomènes vont conduire à une réduction de la vitesse d'évaporation et à un déplacement de la température de transformation vers des valeurs élevées.

En conséquence, au cours du traitement thermique du nitrate de fer nonahydraté, la perte de sept molécules d'eau de constitution se déroule selon trois réactions rassemblées dans le tableau 5.14. Cette élimination progressive dépend du type d'énergie de liaisons des molécules d'eau de constitution avec le solide, ce qui est également indiqué dans le tableau 5.14.

Réactions	Composé perdu	Type d'énergie de liaison
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$2 \text{H}_2\text{O}$	très faible énergie de liaison avec le solide, c'est-à-dire que les molécules d'eau de constitution se comportent comme de l'eau libre
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$2 \text{H}_2\text{O}$	énergie de liaison élevée avec le solide
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3 \text{H}_2\text{O}$	

Tableau 5.14 : Réactions d'éliminations de sept molécules d'eau de constitution.

5.2.3.3.3. Effet de la masse de l'échantillon

Nous avons étudié l'influence de la masse de l'échantillon sur la perte en masse de la poudre (figure 5.28). Les masses étudiées sont de 7 et 0,5 g (essais 1 et 5). Ces essais confirment les constatations présentées précédemment. En effet, la figure 5.28 montre, tout d'abord, l'élimination d'une molécule d'eau de constitution au cours de la période d'initiation et une pendant la période d'évaporation à vitesse constante, puis l'élimination progressive de deux puis de trois molécules d'eau de constitution.

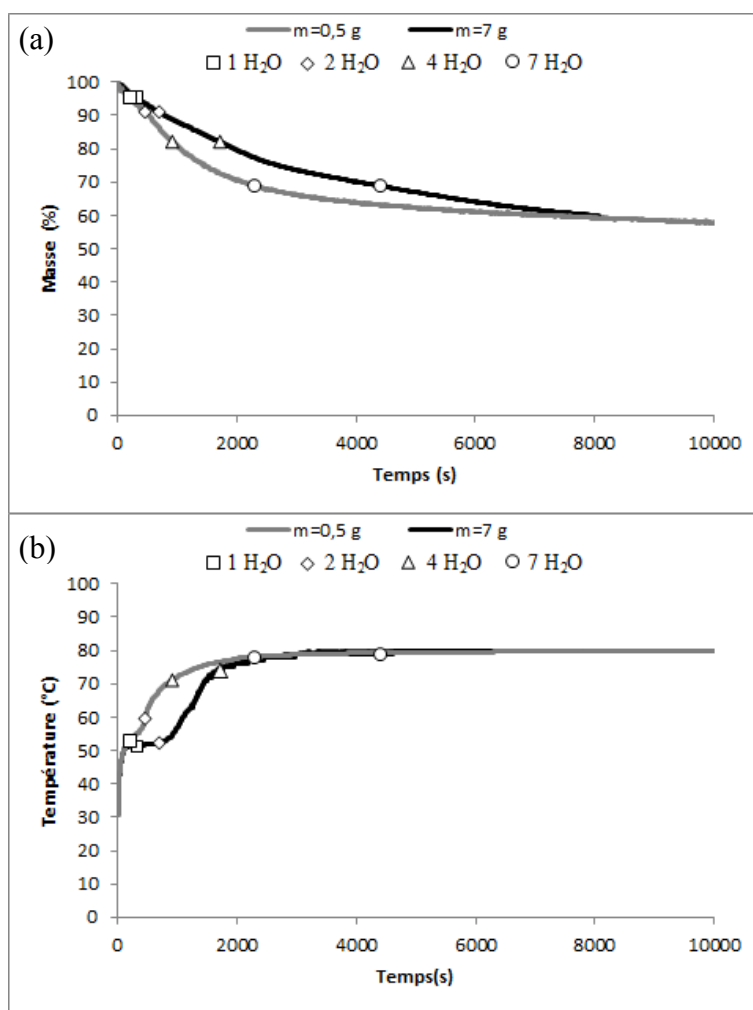


Figure 5.28 : Effet de la masse sur le séchage du nitrate de fer nonahydraté. Evolutions de la masse normée (a) et de la température de surface (b) en fonction du temps.

Par ailleurs, une augmentation de la masse conduit à une diminution de la vitesse de séchage et à une augmentation de la durée d'évaporation de l'eau de constitution. De plus, pour une masse de 0,5 g on n'observe pas un palier pendant la période d'évaporation à vitesse constante. Ce phénomène a également été observé au cours du séchage de l'eau pure avec une

quantité de 0,5 g dont les courbes sont présentées dans l'annexe 5.C. En effet, lorsque la quantité d'eau à évaporer est faible, le flux d'énergie fournie au système est supérieur à celui nécessaire pour l'évaporation, ce qui a pour conséquence de masquer la présence du palier.

5.2.3.4. Synthèse des résultats sur la poudre traitée dans la veine de séchage

Le traitement de la poudre de nitrate de fer nonahydraté dans la veine de séchage nous a permis de comprendre les phénomènes qui accompagnent l'élimination de deux puis de cinq molécules d'eau de constitution. Nous avons conclu que l'élimination des deux premières molécules d'eau de constitution est réalisée successivement et rapidement. Ces molécules ont une faible énergie de liaison avec les autres constituants de l'échantillon et se comportent comme de l'eau libre dans un produit humide. Ensuite, la perte des cinq molécules d'eau de constitution restantes est réalisée progressivement : on élimine deux puis trois molécules. Ces molécules ont une énergie de liaison plus élevée avec le solide.

5.2.4. Synthèse des résultats obtenus sur la caractérisation des mécanismes de décomposition de la poudre

Les résultats obtenus lors des études du traitement de la poudre de nitrate de fer nonahydraté en ATG-ATD et dans le four à moufle, ainsi que celle effectuée à l'aide de la veine de séchage ont permis de caractériser le mécanisme réactionnel de sa décomposition. Celle-ci est réalisée en trois phases :

- la première phase correspond à la transformation du nitrate de fer nonahydraté en nitrate de fer dihydraté. Cette phase est accompagnée, tout d'abord, par deux pertes rapides et consécutives d'une molécule d'eau de constitution ayant de faibles liaisons avec le produit. Celui-ci perd ensuite successivement deux puis trois molécules d'eau qui ont des liaisons plus fortes,
- la deuxième phase est associée à la transformation du nitrate de fer dihydraté en ferrihydrite. Cette phase est rapide et peut être divisée en trois étapes. La première ainsi que la deuxième sont accompagnées par la perte respective d'une et d'une demi-molécule d'acide nitrique. Quant à la dernière étape, elle est accompagnée par la perte de nitrate, mais il est difficile de définir la manière selon laquelle ce constituant est éliminé compte tenu du fait que la ferrihydrite n'a pas de formule chimique bien établie,

- la dernière phase correspond à la transformation de la ferrihydrite en hématite. Cette phase est lente par rapport aux autres et elle est peut-être associée à l'élimination de nitrate résiduel et d'eau de déshydroxylation. De plus, nous avons remarqué qu'au cours de cette dernière phase, la ferrihydrite est tout d'abord transformée en hématite amorphe, qui est à son tour transformée en hématite cristallisée.

Partie 3. Décomposition de la solution de nitrate de fer nonahydraté

Au niveau du réacteur de génération du solide nous effectuons la pulvérisation d'une solution de nitrate de fer nonahydraté. De ce fait, nous allons nous intéresser dans cette partie à la compréhension du mécanisme de décomposition de la solution dans le four à moufle, en thermobalance et dans la veine de séchage.

Comme nous avons montré, lors de l'étude sur la poudre, que les phénomènes se déroulent de manière analogue en thermobalance et dans le four à moufle, nous présentons dans cette partie principalement les résultats des expériences sur la solution à l'aide de ce four. Ensuite, afin de confirmer les conclusions tirées de cette étude, nous présentons les résultats obtenus lors d'un essai effectué en thermobalance avec une solution aqueuse contenant 44,4 % massique de précurseur, soit une concentration inférieure à celle de la solution pulvérisée dans le lit fluidisé et étudiée dans le four à moufle. Finalement, nous exposons les résultats de l'étude réalisée à l'aide de la veine de séchage, qui permettent de comprendre les phénomènes qui ont lieu aux basses températures.

5.3.1. Etude à l'aide du four à moufle

5.3.1.1. Conditions opératoires

Les essais dans le four à moufle ont été effectués selon le même protocole 1 que celui décrit précédemment pour l'étude sur la poudre de nitrate de fer nonahydraté (isothermes d'une heure à différentes températures). La fraction massique de nitrate de fer nonahydraté dans la solution est de 66,7 %. Elle est identique à celle fixée pour l'étude dans le procédé à lit fluidisé présentée dans les chapitres 3 et 4. La masse de la solution placée dans chaque coupelle en verre est de l'ordre de 2 g (c'est-à-dire 1,33 g de poudre de nitrate de fer nonahydraté dans 0,67 g d'eau de la solution).

5.3.1.2. Evolution de la masse

La figure 5.29 présente la variation de la masse normée due à la décomposition de la solution de nitrate de fer nonahydraté dans le four à moufle. Elle montre que la solution perd 87,0 % de sa masse initiale lorsqu'elle est traitée jusqu'à 500 °C. Cette perte de masse est très proche de celle calculée théoriquement (86,8 %) à partir de la perte de masse associée à l'élimination de l'eau ajoutée au précurseur pour constituer la solution à 66,7 % massique et à la décomposition du nitrate de fer nonahydraté en hématite :

$$\text{perte de masse} = 100 * \frac{m_{\text{eau}} + \beta * x_s * m}{m} \quad \text{Equation 5.2}$$

où m est la masse initiale de la solution, m_{eau} , la masse de l'eau ajoutée de la solution, x_s , la fraction massique du nitrate de fer nonahydraté dans la solution et β , la fraction de perte de masse totale due à la décomposition du nitrate de fer nonahydraté en hématite.

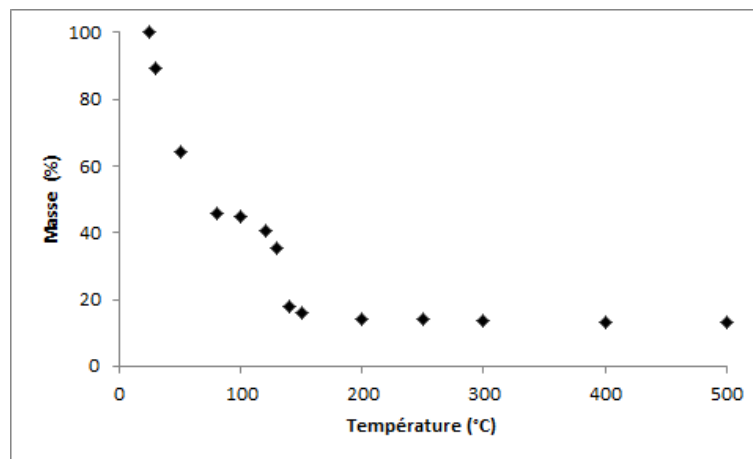


Figure 5.29 : Variation de la masse normée de la solution de nitrate de fer nonahydraté dans le four à moufle.

En tenant compte du changement de pente sur la courbe, nous avons défini quatre étapes au cours de la décomposition de la solution, qui sont présentées dans le tableau 5.15.

Etape	Plage de température (°C)	Masse perdue (%)
1	Température ambiante - 80	54,4
2	80 - 130	10,1
3	130 - 150	19,3
4	150 - 500	3,2

Tableau 5.15 : Plages de température et pertes de masse pour les différentes étapes définies au cours de l'étude sur la solution à l'aide du four à moufle.

Nous pouvons constater que :

- la première étape est accompagnée d'une perte de masse très élevée par rapport aux autres,
- la troisième étape a lieu sur une plage de température étroite,

- la dernière étape est lente par rapport aux autres et se déroule sur une large plage de température.

5.3.1.3. Evolution de la morphologie et de la composition

Comme pour l'étude sur la poudre à l'aide du four à moufle, nous avons pris des photos des échantillons traités à différentes températures au cours de la décomposition de la solution dans le four, et nous avons effectué des analyses par spectroscopie infrarouge et par diffraction aux rayons X.

Nous présentons sur la figure 5.30 la photo de la solution de nitrate de fer nonahydraté ainsi que celles prises au cours de la première étape de décomposition de la solution dans le four ($T < 80\text{ °C}$). Sur ces photos, nous constatons que la solution ne montre pas de changement d'état à des températures de 30 et 50 °C. Néanmoins la couleur de la solution, qui est initialement marron clair, devient légèrement foncée lorsque la température augmente. Cependant, à 80 °C, la solution commence à sécher partiellement et nous remarquons la formation d'une croûte à sa surface. De plus, la couleur de l'échantillon change pour devenir marron foncé.

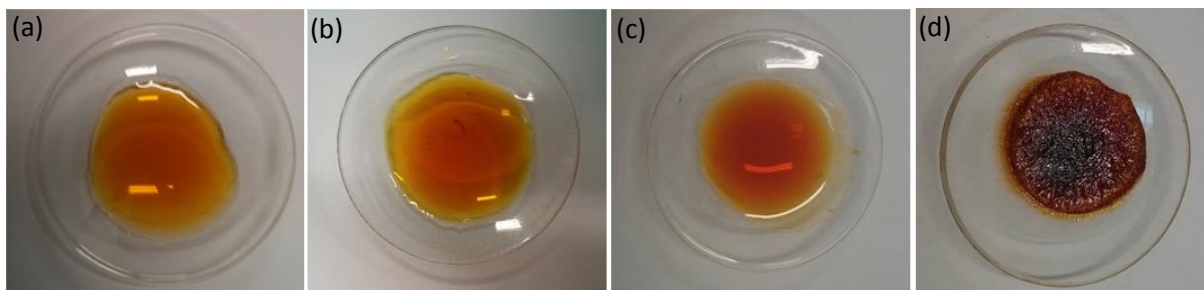


Figure 5.30 : Photos des produits obtenus au cours de la décomposition de la solution de nitrate de fer nonahydraté dans le four à moufle : (a) Solution de nitrate de fer nonahydraté, (b) $T = 30\text{ °C}$, (c) $T = 50\text{ °C}$ et (d) $T = 80\text{ °C}$.

Pour avoir des informations sur les phénomènes qui accompagnent ces changements de couleur et d'état, nous avons effectué des analyses par spectroscopie infrarouge. Les spectres de la solution de nitrate de fer nonahydraté, ainsi que des échantillons obtenus au cours de la première étape sont rassemblés sur la figure 5.31. Les spectres de ces différents produits sont semblables. Ainsi, la perte de masse de la première étape, qui est de 54,4 %, est attribuée à l'élimination de l'eau de la solution et de sept molécules d'eau de constitution, ce qui correspond à une perte de masse théorique de 54,1 %.

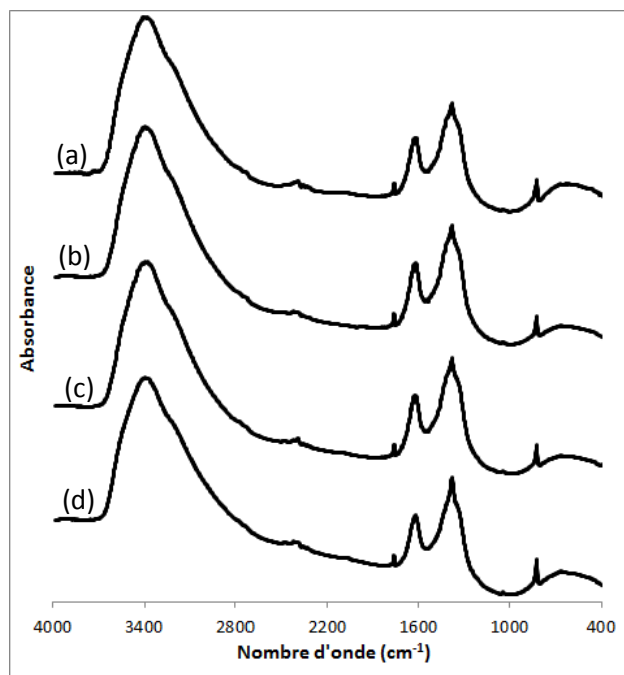


Figure 5.31 : Spectres infrarouge de la solution de nitrate de fer nonahydraté et des produits obtenus au cours de la première étape : (a) Solution de nitrate de fer nonahydraté, (b) $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ et (d) $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ensuite, nous avons pris en photo les échantillons obtenus au cours des deuxième, troisième et quatrième étapes (figure 5.32). A $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'échantillon est de couleur marron foncé. Cette couleur change vers le noir à 120 et $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. De plus, ces trois échantillons (correspondant à la deuxième étape) sont sous forme pâteuse. A partir d'une température de $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, les échantillons sont sous forme poudreuse et leur couleur change d'un mélange de noir et marron à rouge. Cette dernière couleur est obtenue à une température de 400 et $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, confirmant ainsi la formation d'hématite.

Les spectres infrarouge des produits formés dans le four entre 100 et $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (étapes 2, 3 et 4) sont répertoriés dans l'annexe 5.D. Les spectres sont semblables à ceux obtenus lors de l'étude de la décomposition de la poudre de nitrate de fer nonahydraté à l'aide du four à moufle et au cours de laquelle ils ont été largement détaillés. On retiendra un rétrécissement du pic associé au nitrate (à 1384 cm^{-1}) et une évolution progressive des bandes situées entre 800 et 400 cm^{-1} jusqu'à la formation, à $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, d'un composé formé de ferrihydrite et d'une faible quantité d'hématite. Ceci est confirmé par le diffractogramme RX de l'échantillon à $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ présenté sur la figure 5.33, sur lequel on observe des pics à $23,9$, $32,9$, $35,2$, $40,8$, $49,2$, $53,8$ et $62,9^{\circ}$. Comme nous l'avons vu au cours de l'étude sur la poudre de nitrate de fer

nonahydraté, ces pics peuvent être liés à la fois à la ferrihydrite et à l'hématite. Enfin, au-delà de 400 °C, les échantillons contiennent uniquement de l'hématite.

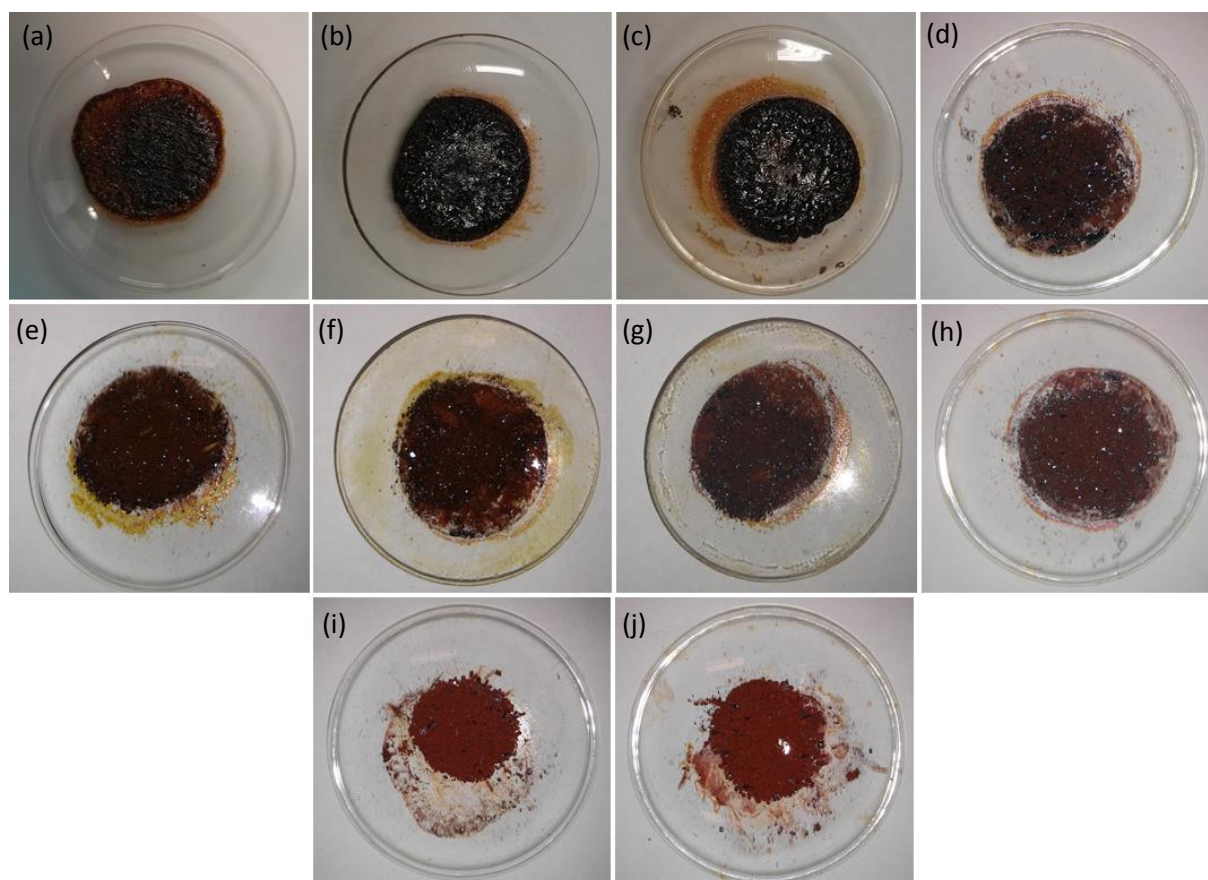


Figure 5.32 : Photos des produits obtenus au cours de la décomposition de la solution de nitrate de fer nonahydraté : (a) $T = 100\text{ °C}$, (b) $T = 120\text{ °C}$, (c) $T = 130\text{ °C}$, (d) $T = 140\text{ °C}$, (e) $T = 150\text{ °C}$, (f) $T = 200\text{ °C}$, (g) $T = 250\text{ °C}$, (h) $T = 300\text{ °C}$, (i) $T = 400\text{ °C}$, (j) $T = 500\text{ °C}$.

Nous allons maintenant revenir sur les résultats de l'évolution de la masse normée présentés précédemment sur la figure 5.29 et dans le tableau 5.15, relatifs aux trois dernières étapes.

Précisons qu'au cours de la deuxième étape, nous perdons 10,1 % de la masse initiale de la solution qui, ramenés à la masse de nitrate de fer nonahydraté initialement présente dans la solution, correspondent à une perte de masse de 15,1 %. De plus, nous avons évoqué l'élimination de nitrate au cours de cette étape. Ainsi, nous pouvons envisager, au cours de cette deuxième étape, l'élimination d'une molécule d'acide nitrique, correspondant à une perte théorique de 15,6 % calculée par rapport au nitrate de fer nonahydraté.

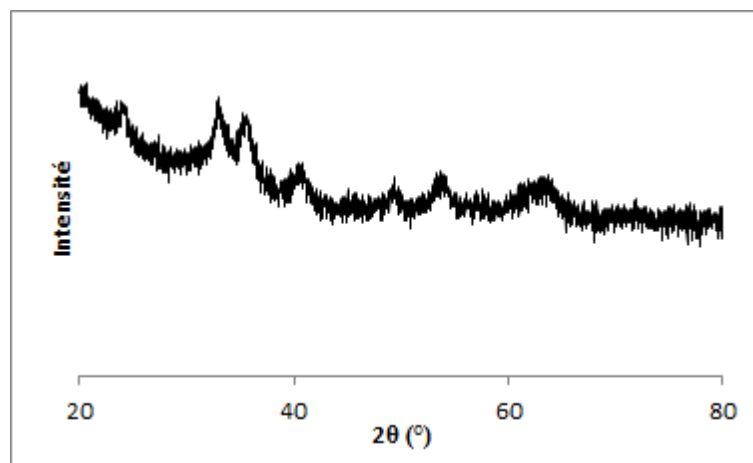


Figure 5.33 : Diffractogramme du produit obtenu à 140 °C.

Pour ce qui est la troisième étape, nous perdons sur une étroite plage de température 19,3 % de la masse initiale de la solution, c'est-à-dire 28,9 % de la masse initiale du nitrate de fer nonahydraté. Des analyses spectroscopiques infrarouge, nous pouvons envisager qu'elle est attribuée à l'élimination de nitrate. Cependant, nous ne pouvons pas aller plus loin sur la manière selon laquelle ce constituant est dégagé car le produit formé à la fin de cette étape est la ferrihydrite, dont la formule n'est pas parfaitement définie et qui, de plus, contient des traces d'hématite.

Finalement, la dernière étape correspondant à une perte de masse de 3,2 % par rapport à la masse initiale de la solution, ou encore 4,8 % par rapport à la masse initiale de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, peut être attribuée à la transformation de la ferrihydrite en hématite. Cette quatrième étape est accompagnée par l'élimination de nitrate résiduel mais peut également être accompagnée par la perte de molécules d'eau de déshydroxylation. Cependant, là encore, nous ne pouvons pas envisager la manière selon laquelle ces constituants sont éliminés pour les mêmes raisons que celles évoquées ci-dessus.

5.3.1.4. *Amorce d'un mécanisme réactionnel*

Les différents résultats de l'étude menée sur la solution à l'aide du four à moufle sont détaillés dans le tableau 5.16, dans lequel nous avons ajouté nos conclusions quant à la transformation progressive de la solution.

N° étape et tempéra- tures	Perte de masse (%)	Résultats d'analyses	Constatations
1 T < 80 °C	54,4	Analyses spectroscopiques infrarouge : aucune différence entre les spectres IR des échantillons formés à différentes températures et celui de la solution de nitrate de fer nonahydraté.	- élimination de l'eau ajoutée et de sept molécules d'eau de constitution, - transformation de la solution de nitrate de fer nonahydraté en nitrate de fer dihydraté.
2 80 < T < 130 °C	10,1	Analyses spectroscopiques infrarouge : - rétrécissement du pic du nitrate (1384 cm ⁻¹), - évolution progressive des bandes situées entre 800 et 400 cm ⁻¹ .	- élimination d'une molécule d'acide nitrique.
3 130 < T < 150 °C	19,3	Analyse spectroscopiques infrarouge : - rétrécissement du pic du nitrate (1384 cm ⁻¹), - pics entre 800 et 400 cm ⁻¹ proches de ceux de la ferrihydrite. Analyses par diffraction aux rayons X : pics attribués à la fois à la ferrihydrite et à l'hématite.	- élimination de nitrate, - formation d'un produit constitué de ferrihydrite et d'une faible quantité d'hématite.
4 150 < T < 500 °C	3,2	Analyses spectroscopiques infrarouge : - disparition du pic attribué au nitrate (1384 cm ⁻¹) à 250 °C, - formation de pics intenses, entre 800 et 400 cm ⁻¹ , à une température de 400 °C.	- élimination du nitrate restant, - transformation correspondant à la décomposition de la ferrihydrite en hématite, - formation d'hématite à partir d'une température de 400 °C.

Tableau 5.16 : Résultats de l'étude sur la décomposition de la solution
à l'aide du four à moufle.

5.3.2. Résultat de l'essai mené en ATG-ATD

5.3.2.1. Conditions opératoires

L'analyse par ATG-ATD de la solution de nitrate de fer nonahydraté à 44,4 % massique a été réalisée sous les conditions opératoires suivantes : une vitesse de montée en température de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et une masse d'échantillon de 21 mg. Cette dernière correspond à 9,3 mg de nitrate de fer nonahydraté dans 11,7 mg d'eau. Les conditions sont différentes de celles que nous avons fixées pour les analyses ATG-ATD présentées jusqu'à présent, en particulier en ce qui concerne la vitesse de montée en température. Un autre essai a été effectué à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, mais les résultats n'ont pas pu être exploités à cause d'une projection de solution lors de son échauffement dans la thermobalance.

5.3.2.2. Evolution de la masse

La courbe d'ATG de la solution, présentée sur la figure 5.34, montre une perte de masse totale de 91,7 % qui peut être attribuée à la perte de masse de l'eau de la solution et à la décomposition du nitrate de fer nonahydraté en hématite, ce qui conduit à une perte de masse théorique de 91,2 % pour une solution à 44,4 % massique de précurseur.

Cette figure 5.34, ainsi que la dérivée de la masse présentée sur la figure 5.35 nous permettent, en tenant compte des changements de pente observés sur ces courbes, de distinguer quatre étapes intervenant lors de la transformation de la solution de nitrate de fer nonahydraté. Ces différentes étapes sont décrites dans le tableau 5.17, dans lequel nous avons également ajouté nos constatations.

De ces résultats, nous pouvons conclure que quelle que soit la méthode d'investigation (four à moufle ou thermobalance) ou quelle que soit la fraction massique de nitrate de fer nonahydraté dans la solution, nous observons quatre étapes au cours de la décomposition de la solution. De plus, nous avons vu précédemment que les phénomènes associés à la décomposition de la poudre de nitrate de fer nonahydraté se passent d'une manière analogue en thermobalance et dans le four à moufle. Ainsi, nous pouvons également envisager cette même conclusion pour la solution au cours de l'étude en thermobalance et à l'aide du four. Les étapes définies alors peuvent être expliquées de la manière suivante :

- la première étape, accompagnée d'une perte de masse de 71,2 %, peut être attribuée à la perte de l'eau ajoutée pour réaliser la solution et de sept molécules d'eau de

constitution, jusqu'à la formation du nitrate de fer dihydraté. Précisons que la perte théorique de ces constituants est de 69,5 %. La différence entre les valeurs théorique et expérimentale peut être liée, comme nous l'avons vu au cours de l'étude sur la poudre en thermobalance, à la précision de l'analyse ou encore à l'adsorption de l'humidité de l'air sur la poudre lors de la pesée. Par ailleurs, rappelons que ce pourcentage de perte de masse dû à l'élimination de l'eau est supérieur à celui déterminé dans le four car la concentration de la solution analysée par ATG (44,4 %) est inférieure à celle de la solution traitée dans le four à moufle (66,7 %),

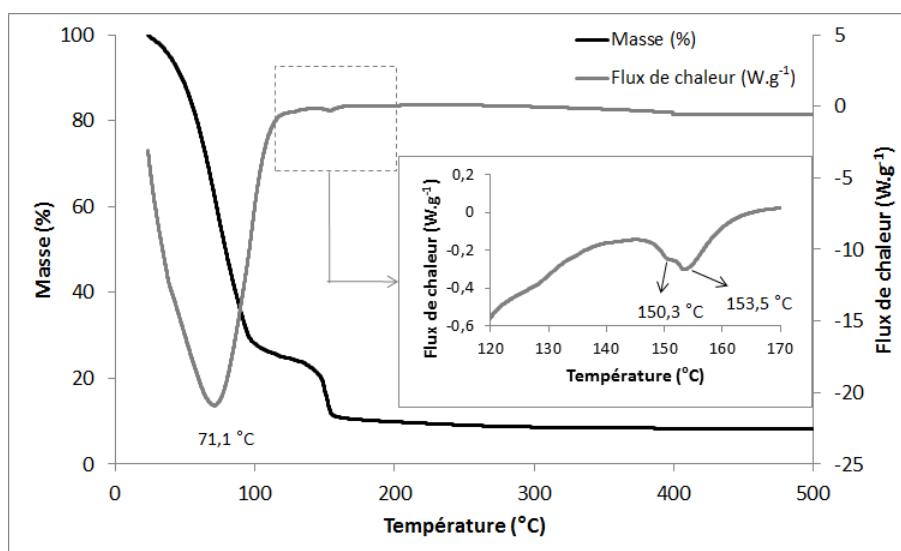


Figure 5.34 : Courbes d'ATG-ATD de la solution de nitrate de fer nonahydraté.

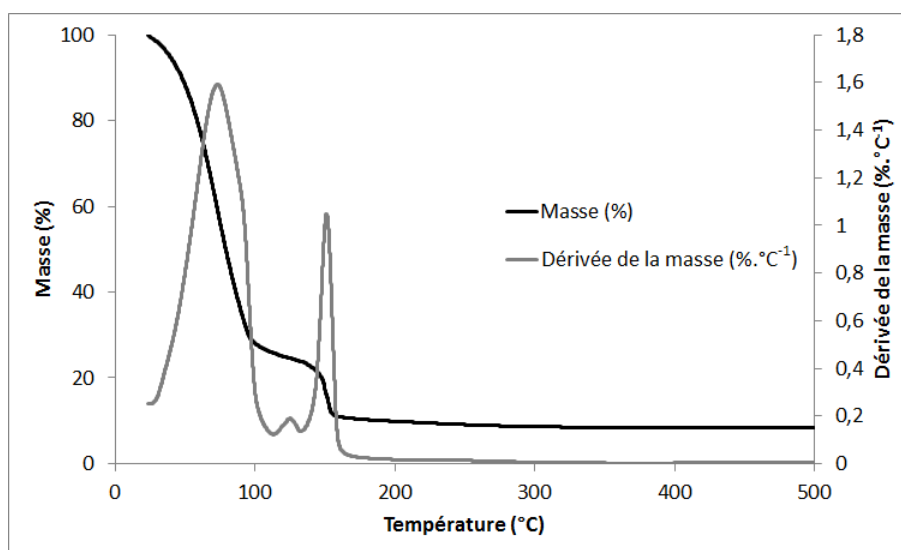


Figure 5.35 : Courbes d'ATG-Dérivée de la masse pour la solution de nitrate de fer nonahydraté.

N° étape	Plage de température (°C)	Perte de masse (%)	Observation sur la courbe ATD	Observation sur la courbe de dérivée de masse et constatations
1	23,5 – 98,0	71,2	pic endothermique intense à 71 °C	pic intense à 73 °C
2	98,0 – 145,0	7,5	aucun pic	faible pic à 125 °C
3	145,0 – 200,0	11,4	deux petits pics endothermiques à des températures très proches (150 et 153,5 °C)	pic intense à 151 °C plage de température étroite plusieurs transformations mises en œuvre
4	200,0 - 500	1,6	aucun pic	aucun pic étape lente par rapport aux autres

Tableau 5.17 : Etapes observées au cours de l'étude de la solution en thermobalance.

- la deuxième étape, correspondant à une perte de masse de 7,5 % par rapport à la solution ou encore à une perte de masse de 16,9 % par rapport au nitrate de fer nonahydraté, peut être due à l'élimination d'une molécule d'acide nitrique (perte théorique de 15,6 % par rapport au $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). L'écart entre les valeurs expérimentale et théorique peut également être lié à une humidité variable des échantillons initiaux ou à une éventuelle projection de la solution,
- la troisième étape accompagnée d'une perte de masse de 11,4 % (soit 25,7 % par rapport au nitrate de fer nonahydraté) peut être liée à l'élimination de nitrate. De plus, nous pouvons envisager que le produit obtenu à la fin de cette étape est la ferrihydrite,
- la quatrième étape accompagnée d'une perte de masse de 1,6 % (soit 3,6 % par rapport au nitrate de fer nonahydraté) peut être attribuée à l'élimination de nitrate résiduel mais également d'eau de déshydroxylation. Cette dernière étape correspond à la transformation de la ferrihydrite en hématite.

Rappelons qu'au cours des trois dernières étapes de transformation de la solution dans le four à moufle, les pertes de masse calculées par rapport à la masse initiale du nitrate de fer

nonahydraté sont respectivement de 15,1, 28,9 et 4,8 %. La différence entre ces valeurs et celles calculées au cours de l'étude en thermobalance peut être attribuée à un faible amorçage des réactions suivantes ou encore à une humidité variable des échantillons initiaux. Par ailleurs, cet écart peut aussi être dû à une projection partielle de la solution dans la thermobalance, ce qui conduit à une réduction de la masse de précurseur. L'écart est davantage marqué vers 100 °C, la projection étant alors due à l'ébullition. Le travail en thermobalance n'a pas été poursuivi pour cette raison.

5.3.3. Traitement de la solution dans la veine de séchage

Après avoir étudié la décomposition de la solution de nitrate de fer nonahydraté à l'aide de la thermobalance et du four à moufle, nous nous sommes intéressés à l'étude de son séchage dans la veine. L'objectif de ces essais est d'analyser les phénomènes qui accompagnent la première phase conduisant à l'élimination de l'eau de la solution et de sept molécules d'eau de constitution.

5.3.3.1. Conditions opératoires

Les essais de décomposition de la solution de nitrate de fer nonahydraté dans la veine de séchage ont été réalisés sous les conditions opératoires répertoriées dans le tableau 5.18.

N° essai	Température de l'air de séchage (°C)	Vitesse de l'air de séchage (m.s ⁻¹)	Masse d'échantillon (g)	Fraction massique (%)
1	80	0,8	7	66,7
2	60	0,8	7	66,7
3	53	0,8	7	66,7
4	40	0,8	7	66,7
5	80	0,8	0,5	66,7
6	80	0,8	0,5	44,4
7	80	0,4	0,5	66,7

Tableau 5.18 : Conditions opératoires retenues pour les essais de séchage de la solution de nitrate de fer nonahydraté.

Comme dans l'étude sur la poudre, la masse d'échantillon a varié entre 0,5 et 7 g, et la température de l'air de séchage entre 40 et 80 °C. En outre, nous avons étudié l'influence de

la fraction massique en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de la solution, en la fixant à 44,4 et 66,7 %, sur les phénomènes se déroulant au cours du séchage de la solution. Ces différents essais ont été réalisés avec une vitesse de l'air de séchage de $0,8 \text{ m.s}^{-1}$. Cependant, afin d'étudier l'influence de ce dernier paramètre, nous avons également effectué un essai avec une vitesse plus faible, de $0,4 \text{ m.s}^{-1}$.

5.3.3.2. *Présentation des résultats d'un essai type*

Les courbes de l'évolution de la masse normée, de la température ainsi que celle de la dérivée de la masse, obtenues lors d'un essai type de séchage de la solution de nitrate de fer nonahydraté sont regroupées sur la figure 5.36. Cet essai a été effectué sous les conditions opératoires suivantes : température de l'air de séchage = $40 \text{ }^\circ\text{C}$, vitesse de l'air = $0,8 \text{ m.s}^{-1}$, masse d'échantillon = 7 g et fraction massique en précurseur = 66,7 %. Précisons que le choix de présenter les résultats de cet essai repose sur les données de la solubilité de la solution proposée dans la littérature et qui seront détaillées par la suite.

Les figures 5.36-(a) et 5.36-(b) nous permettent de définir quatre zones de séchage de la solution de nitrate de fer nonahydraté :

- la première zone jusqu'à 353 secondes est accompagnée par une perte de masse de 3,1 %. Elle est caractérisée par une augmentation rapide de la température de l'échantillon jusqu'à une valeur de $30,8 \text{ }^\circ\text{C}$, ainsi que par une augmentation rapide de la vitesse d'évaporation. Cette zone est qualifiée de période d'initiation,
- la deuxième zone, entre 353 et 3618 secondes, correspondant à une perte de masse de 25,4 %, est encore caractérisée par une augmentation de la température de l'échantillon, mais cette augmentation est moins prononcée que dans la première zone. De plus, la vitesse d'évaporation est quasi constante (figure 5.36-(b)). Nous avons qualifié cette zone de période de séchage à vitesse constante. L'augmentation de la température dans cette zone peut être expliquée par une augmentation de la concentration de nitrate de fer (ions de fer et de nitrate) dans la solution, en raison de l'élimination de l'eau, qui agit alors sur la tension de vapeur.

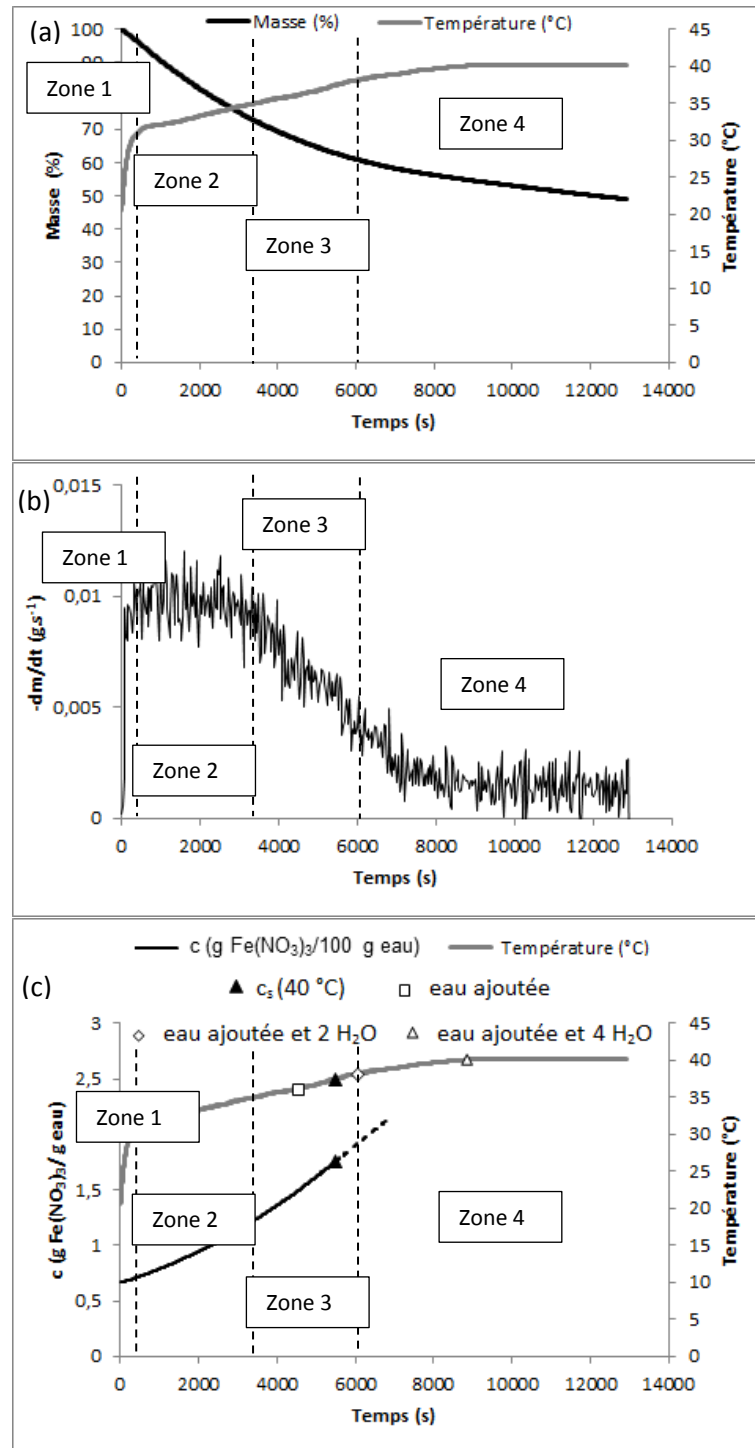


Figure 5.36 : Séchage de la solution de nitrate de fer nonahydraté dans la veine de séchage. Evolution de la masse normée et de la température de surface (a), de la dérivée de la masse (b) et de la concentration et de la température de surface (c) en fonction du temps.

En effet, la loi d'équilibre liquide-vapeur montre que la pression d'équilibre, P^* , dépend de la tension de vapeur saturante de l'eau, P_0 , de la fraction molaire de l'eau dans la solution, x_e , et du coefficient d'activité, γ_e :

$$P^* = P_0 x_e \gamma_e \quad \text{Equation 5.3}$$

avec

$$P_0 = \exp\left(\frac{16,83 * T_e}{228,74 + T_e} + 6,4075\right) \quad \text{Equation 5.4}$$

Cette relation montre que la réduction de la fraction molaire de l'eau en solution conduit à une baisse de la pression de vapeur. Ainsi, pour garder une vitesse de séchage constante, c'est-à-dire une pression d'équilibre constante, la température de la solution doit être augmentée. Par ailleurs, nous avons ajouté sur la figure 5.36-(c), la courbe de l'évolution de la concentration de la solution en nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) et de la température de surface en fonction du temps. Précisons que cette concentration est calculée selon l'équation suivante :

$$c = \frac{m_{\text{nfe}}}{m_{\text{eau}}} \quad \text{Equation 5.5}$$

où m_{nfe} est la masse du nitrate de fer et m_{eau} , la masse totale de l'eau dans la solution. De plus, nous avons rajouté sur cette figure 5.36-(c) les points correspondant à la masse normée en pourcentage après l'élimination de la quantité associée à l'eau ajoutée pour former la solution, de cette eau ajoutée et deux molécules d'eau de constitution ainsi que de l'eau ajoutée et quatre molécules d'eau de constitution. Notons que les valeurs de la solubilité limite du nitrate de fer dans l'eau distillée sont respectivement de 1,38 et 1,75 g de nitrate de fer / g d'eau à 20 et 40 °C (Perry, 2011). Cette dernière valeur, appelée c_s , est représentée sur la figure 5.36-(c) sur la courbe de concentration et nous avons remonté sur la courbe de température le point correspondant au même temps. De ces résultats, nous constatons que pendant les périodes d'initiation et d'évaporation à vitesse constante, la concentration de nitrate de fer en solution passe de 0,67 à 1,27 g / g d'eau. Cette dernière correspond à l'élimination de 85,6 % de l'eau ajoutée pour former la solution et représente 72,6 % de la concentration à saturation (1,75 g de nitrate de fer / g d'eau à 40 °C). Précisons que la température de surface de la solution à la fin de cette période est de 35,2 °C. Elle est proche de la température à laquelle la concentration à saturation a été relevée dans la littérature.

- la troisième zone, entre 3618 et 6062 secondes, est caractérisée par une augmentation un peu plus forte de la température de l'échantillon pour atteindre une valeur de 38,1

°C qui est proche de celle du séchoir (40 °C). De plus, nous remarquons sur la courbe de dérivée de la masse que la vitesse d'évaporation diminue. Cette zone est qualifiée de période de séchage à vitesse décroissante, et elle est accompagnée d'une perte de masse de 10,7 %. Au cours de cette période, la quantité d'eau ajoutée est totalement éliminée. De plus, la concentration de la solution augmente encore jusqu'à dépasser celle à saturation (1,1 fois la concentration à saturation). Dans cette troisième zone, l'apport d'énergie au système permet d'éliminer deux molécules d'eau de constitution ainsi que l'eau ajoutée. A la fin de cette période, la formule chimique du produit obtenu est alors $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. En conséquence, la diminution de la vitesse d'évaporation peut être expliquée par deux phénomènes. En effet, en dépassant la concentration à saturation, les phénomènes de précipitation/cristallisation vont conduire à une modification de la morphologie du milieu qui, à son tour, va augmenter l'énergie de liaison eau-produit d'une part, et la résistance de transfert de l'eau de l'intérieur du milieu vers sa surface d'autre part. Ces phénomènes, en réduisant la pression partielle de vapeur d'eau en surface, vont ralentir la vitesse d'évaporation. Ce résultat montre que lors du séchage de la solution, l'évaporation d'eau ne conduit pas à la formation de nitrate de fer nonahydraté sous forme solide.

- la quatrième zone, au-delà de 6062 secondes, est caractérisée par une faible vitesse de perte de masse et une légère augmentation de la température de l'échantillon qui atteint finalement une valeur constante de 40 °C. La perte de masse dans cette zone est de 11,8 %. En ce qui concerne cette dernière période, nous pouvons envisager le séchage d'une suspension vers un solide, qui est accompagné par l'élimination de molécules d'eau de constitution restantes. Ce changement de morphologie de l'échantillon conduit à une vitesse de perte en masse très faible. Rappelons que nous avons remarqué au cours de l'étude de la transformation de la solution dans le four à moufle, la formation d'une croûte de solide à la fin de l'élimination de l'eau ajoutée et de sept molécules d'eau de constitution.

5.3.3.3. *Effet de la vitesse de l'air*

Avant de présenter l'influence des paramètres intensifs de séchage (température de l'air de séchage et fraction massique de nitrate de fer nonahydraté dans la solution), nous avons décidé d'étudier l'effet du débit de l'air de balayage. Ces résultats doivent nous permettre de mieux comprendre les étapes limitantes d'évaporation : la migration d'eau en phase liquide et les transformations de la vapeur d'eau dans la couche limite.

A cet effet, nous avons réalisé deux essais avec deux vitesses différentes de l'air de séchage (essais 5 et 7). Les résultats sont présentés sur la figure 5.37.

Les résultats de ces deux essais corroborent ceux présentés précédemment, relatifs aux phénomènes associés aux différentes périodes de transformation. En outre, nous constatons qu'une vitesse de l'air de séchage, prise à $0,4$ et $0,8 \text{ m.s}^{-1}$ n'a pas d'effet significatif sur la cinétique d'évaporation. Ceci montre que le transfert externe, dépendant de l'écoulement de l'air, n'est pas une étape limitante dans les conditions opératoires retenues. C'est la migration de l'eau du cœur de la solution vers la surface qui est l'étape limitante.

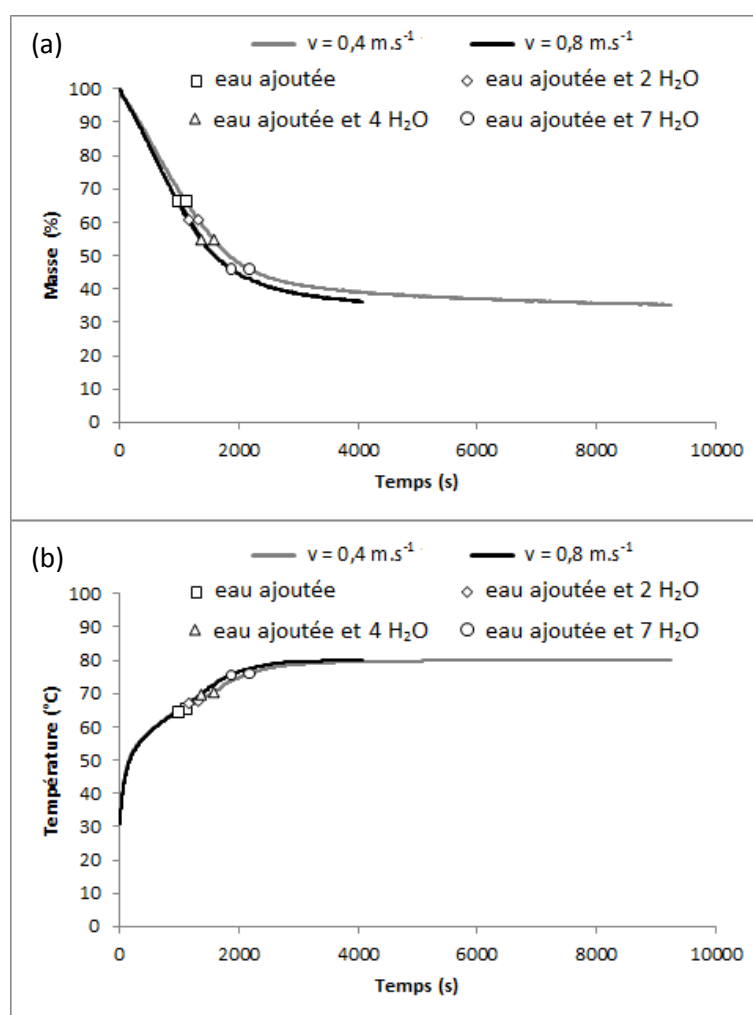


Figure 5.37 : Effet de la vitesse de l'air sur les transformations de la solution. Evolution de la masse normée (a) et de la température de surface (b) en fonction du temps.

5.3.3.4. Effet de la température

Nous avons étudié le séchage de la solution à des températures supérieures à celle fixée pour l'essai type. Les conditions opératoires retenues ont été détaillées dans le tableau

5.18 (essais 1 à 4). Les courbes rassemblées sur la figure 5.38 illustrent l'influence de la température de l'air sur le séchage de la solution.

En outre, nous avons reporté sur ces courbes les points représentant la masse normée en pourcentage après chaque perte de l'eau ajoutée, de l'eau ajoutée et 2 molécules d'eau de constitution, de l'eau ajoutée et 4 molécules d'eau de constitution ainsi que de l'eau ajoutée et 7 molécules d'eau de constitution. Ce dernier point ne peut être placé que pour les deux températures les plus élevées. De plus, nous présentons dans le tableau 5.19 les plages de temps correspondant à chaque période de transformations. Concernant les courbes de dérivée de la masse en fonction du temps obtenues à ces différentes températures, elles sont représentées en annexe 5.E.

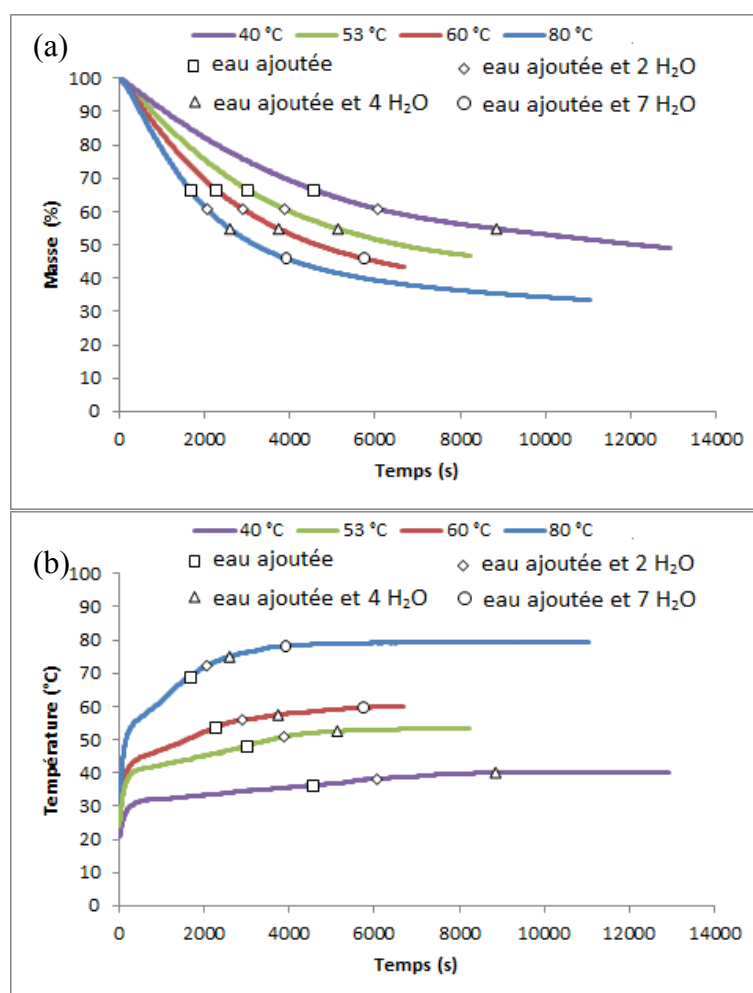


Figure 5.38 : Effet de la température de l'air sur les transformations de la solution de nitrate de fer nonahydraté. Evolution de la masse normée (a) et de la température (b) en fonction du temps.

Température de la veine (°C)	Plage de la 1 ^{ère} zone (s)	Plage de la 2 ^{ème} zone (s)	Plage de la 3 ^{ème} zone (s)	Plage de la 4 ^{ème} zone (s)	Plage de la 5 ^{ème} zone (s)
40	0 - 353	353 - 3618	3618 - 6062	> 6062	-
53	0 - 245	245 - 2067	2067 - 3875	> 3875	-
60	0 - 213	213 - 1837	1837 - 2894	2894 - 5720	> 5720
80	0 - 190	190 - 1232	1232 - 2057	2057 - 3908	> 3908

Tableau 5.19 : Plage de temps des différentes zones de transformation de la solution –
Influence de la température de l'air de séchage.

Nous remarquons que l'augmentation de la température de l'air conduit à une augmentation de la vitesse d'évaporation, ainsi qu'à une augmentation de la température de l'échantillon pendant la période de séchage à vitesse constante. En effet, l'augmentation du flux de chaleur apporté à l'échantillon va conduire à un accroissement de la température de ce dernier, ce qui va entraîner une augmentation de la pression de vapeur saturante. En conséquence, la cinétique de séchage va s'en trouver accélérée et les plages de temps des différentes zones vont alors diminuer.

Par ailleurs, ces résultats confirment ceux présentés précédemment. En effet, les périodes d'initiation et d'évaporation à vitesse constante (1^{ère} zone et 2^{ème} zone du tableau 5.19) sont accompagnées par l'élimination d'eau ajoutée pour former la solution. Au cours de la période à vitesse décroissante, l'évaporation de l'eau ajoutée s'achève, et nous éliminons également deux molécules d'eau de constitution (3^{ème} zone du tableau 5.19). Lors de la quatrième période de transformation, nous remarquons que l'élimination de cinq molécules d'eau de constitution est un processus lent. Il est favorisé par la température. Une augmentation de celle-ci de 60 à 80 °C réduit la durée de cette phase de 2826 à 1851 secondes. Enfin, au-delà de cette période, la perte de masse observée est attribuée au début des réactions d'élimination de HNO₃, comme nous l'avons vu au cours de l'étude de la décomposition de la solution dans le four.

5.3.3.5. Effet de la masse de l'échantillon et de la fraction massique

Les résultats des essais portant sur l'étude de l'influence de la masse de l'échantillon (essais 1 et 5) et de la fraction massique du solide dans la solution (essais 5 et 6) sont respectivement présentés sur les figures 5.39 et 5.40.

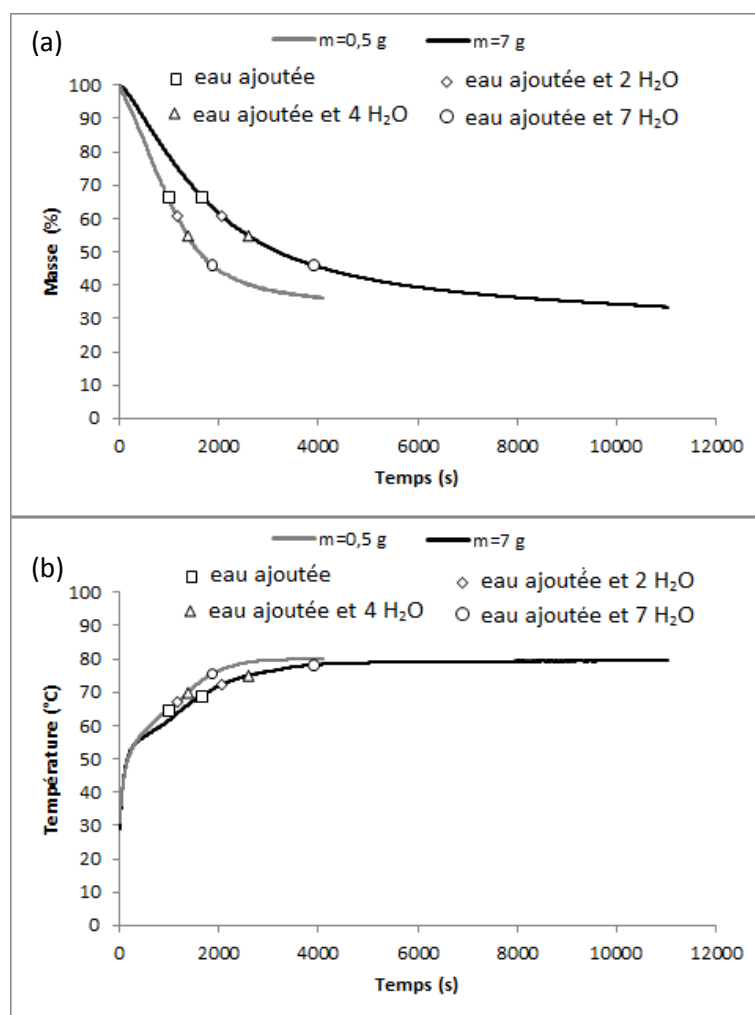


Figure 5.39 : Effet de la masse de l'échantillon sur les transformations de la solution.
Evolution de la masse normée (a) et de la température de surface (b) en fonction du temps.

Ces essais confirment les constations énoncées précédemment concernant les différents phénomènes associés aux différentes périodes de transformation. De plus, on note que :

- une augmentation de la masse de la solution de 0,5 à 7 g (figure 5.39) conduit à une augmentation de la durée des différentes périodes de transformation,
- la réduction de la fraction massique initiale du nitrate de fer nonahydraté en solution de 66,7 à 44,4 % conduit à une augmentation de la vitesse d'évaporation de l'eau et à une réduction de la température de l'échantillon dans les trois périodes d'initiation, de vitesse constante et de vitesse décroissante (figure 5.40). Cependant, on remarque que la durée des périodes correspondant à l'élimination de l'eau ajoutée et de l'eau ajoutée plus deux molécules d'eau de constitution augmente avec la réduction de la fraction massique initiale du nitrate de fer nonahydraté en solution. Ceci peut être attribué à

l'augmentation de la quantité d'eau ajoutée avec la réduction de la fraction massique. Concernant l'effet de cette fraction massique sur la durée de la phase de transformation de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la figure 5.40 montre qu'elle augmente avec ce paramètre. Ce résultat indique que la cinétique de cette transformation est lente. Elle est contrôlée par la température et la quantité de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ présente dans l'échantillon.

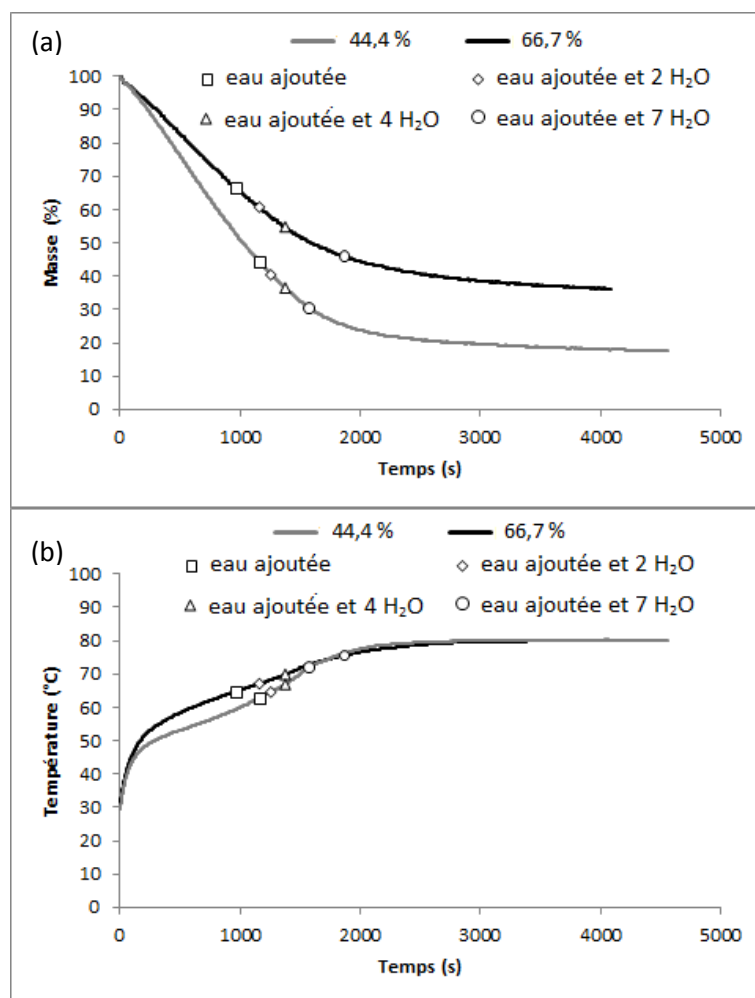


Figure 5.40 : Effet de la fraction massique sur les transformations de la solution. Evolution de la masse normée (a) et de la température de surface (b) en fonction du temps.

5.3.4. Synthèse des résultats obtenus sur la solution

Dans cette partie, nous avons étudié la décomposition de la solution de nitrate de fer nonahydraté à l'aide du four à moufle et de la thermobalance. Les différents résultats ont permis de constater que, quelle que soit la méthode d'investigation ou quelle que soit la fraction massique de nitrate de fer nonahydraté dans la solution, nous obtenons la même évolution de la composition chimique des produits. De plus, cette étude a permis de confirmer

que, comme dans le cas de la poudre de nitrate de fer nonahydraté, la ferrihydrite et l'hématite sont les produits intermédiaire et final des transformations. En outre, nous avons constaté que la solution est décomposée en suivant quatre étapes qui peuvent être récapitulées, comme pour l'étude sur la poudre, en trois phases présentées dans le tableau 5.20.

Phase	Caractérisation de chaque phase réactionnelle
1	- perte de l'eau ajoutée et de deux molécules d'eau de constitution (transformation rapide) - transformation de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en nitrate de fer dihydraté (transformation lente).
2	- phase réactionnelle en deux étapes : élimination d'une molécule d'acide nitrique puis de nitrate, - décomposition du nitrate de fer dihydraté en ferrihydrite. - plage de température des réactions étroite,
3	- dernière phase réactionnelle plus lente que les autres, - élimination du nitrate restant ou encore de l'eau de déshydroxylation, - transformation de la ferrihydrite en hématite.

Tableau 5.20 : Différentes phases de décomposition de la solution de nitrate de fer nonahydraté.

Par ailleurs, nous avons constaté au cours du traitement de la solution dans la veine de séchage que l'élimination de l'eau ajoutée pour former la solution et de sept molécules d'eau de constitution peut être réalisée en différentes périodes qui peuvent être rassemblées en deux étapes : l'élimination de l'eau ajoutée et de deux molécules d'eau de constitution puis l'élimination progressive de cinq molécules d'eau de constitution. Ces constatations concernant la première phase de transformation de la solution (élimination d'eau) sont également reportées dans le tableau 5.20.

Partie 4. Synthèse des résultats et conclusions

Dans cette partie nous présentons une comparaison des décompositions de la poudre et de la solution. A partir des résultats, nous proposons un mécanisme réactionnel qui est ensuite adapté aux phénomènes observés dans le procédé à lit fluidisé. Nous terminons par les conclusions.

5.4.1. Décompositions en ATG-ATD

Nous avons présenté précédemment les résultats d'une étude effectuée en ATG-ATD sur la décomposition de la solution de nitrate de fer nonahydraté. Cette étude n'a été réalisée que sous une seule condition opératoire : une fraction massique de 44,4 %, une vitesse de montée en température de $5\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et une masse d'échantillon de 21 mg. Or les résultats d'ATG-ATD sur la poudre, présentés au début de ce chapitre, ont été obtenus dans des conditions d'analyse différentes. En conséquence, pour pouvoir effectuer une comparaison poudre - solution, nous avons réalisé en thermobalance un essai supplémentaire sur la poudre avec la même vitesse de montée en température que ci-dessus ainsi qu'avec 9 mg de nitrate de fer nonahydraté, c'est-à-dire, une masse proche de celle de la poudre dissoute dans la solution (9,3 mg).

Les courbes d'ATG de la poudre et de la solution sont présentées sur la figure 5.41. En analysant ces deux courbes nous pouvons constater que la perte de masse totale de la poudre de nitrate de fer nonahydraté est de 80,2 % alors que celle obtenue pour la solution, qui est de 91,7 %. Rappelons que les pertes de masse théoriques de la poudre et de la solution sont respectivement de 80,2 et 91,2 %. On relève une grande différence de perte de masse entre la température ambiante et $97,9\text{ }^{\circ}\text{C}$. En effet, dans le cas de la poudre, cette perte de masse a été attribuée précédemment à l'élimination de 7 molécules d'eau de constitution, alors que pour la solution, nous avons montré que la perte était due à l'élimination de l'eau ajoutée à la poudre pour constituer la solution ainsi qu'à celle de sept molécules d'eau de constitution.

Afin de confirmer ceci et d'étudier si les phénomènes associés aux pertes de masse suivantes sont identiques, nous avons exploité les données ATG de la solution obtenues au-delà de $97,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ en retranchant à celles-ci la masse de l'eau de la solution et la masse correspondant à l'élimination de sept molécules d'eau de constitution. Les résultats obtenus sont représentés par la courbe en pointillés sur la figure 5.41. Cette courbe et celle de la poudre (courbe a) sont parfaitement superposées. On peut donc conclure qu'une fois que 7 molécules d'eau de constitution ont été éliminées de la poudre, ou que l'eau de la solution et 7

molécules d'eau de constitution ont été éliminées dans le cas de la solution, les deux produits obtenus se transforment selon les mêmes mécanismes réactionnels.

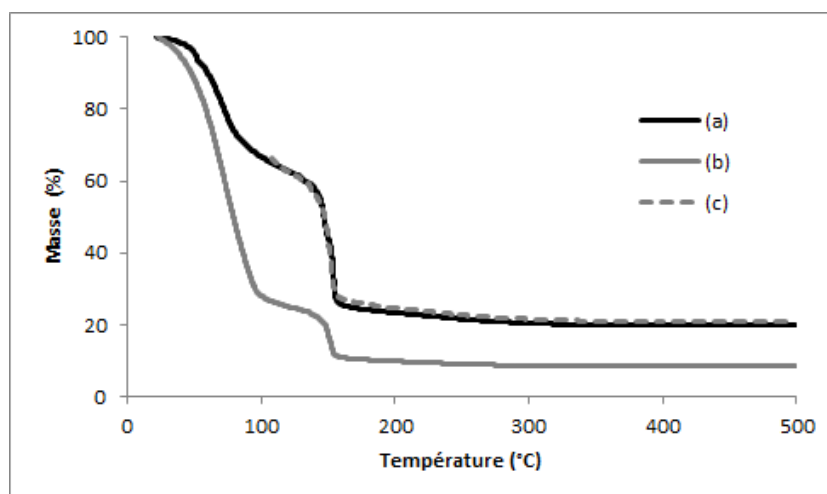


Figure 5.41 : Analyses ATG de la poudre et de la solution de nitrate de fer nonahydraté : (a) poudre de nitrate de fer nonahydraté, (b) solution de nitrate de fer nonahydraté et (c) solution sans la masse associée à l'eau de la solution et à sept molécules d'eau de constitution.

En outre, nous présentons sur la figure 5.42, une comparaison des courbes ATD de la poudre et de la solution entre 120 et 200 °C. Nous remarquons que les deux courbes d'ATD présentent deux pics endothermiques très resserrés, de la même forme et situés sur la même plage de température, c'est-à-dire entre 140 et 170 °C. De plus, sur ces deux courbes nous ne remarquons aucun pic endothermique au-delà de 170 °C.

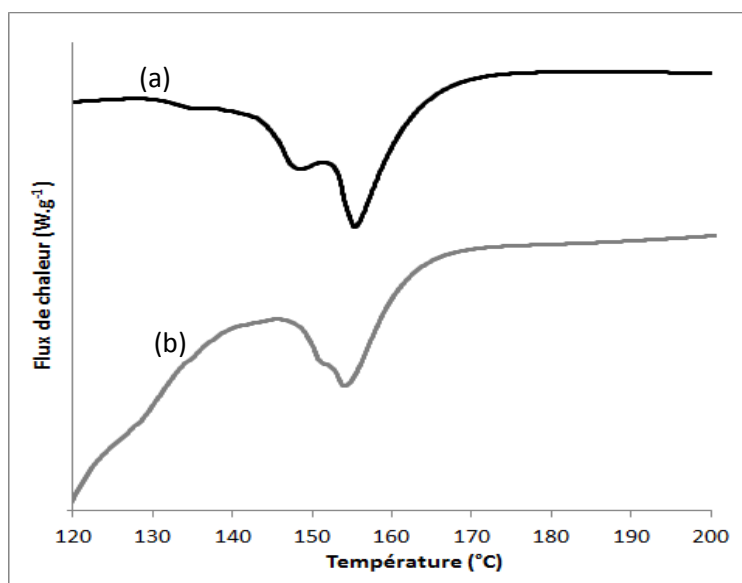


Figure 5.42 : Analyse ATD de la poudre (a) et de la solution (b) de nitrate de fer nonahydraté entre 120 et 200 °C.

Les analyses ATG-ATD présentées ci-dessus nous permettent de conclure que l'élimination de sept molécules d'eau de constitution pour la poudre ainsi que la perte de l'eau ajoutée et de sept molécules d'eau de constitution pour la solution sont effectuées sur la même plage de température. De plus, nous constatons qu'une fois l'eau éliminée, les phénomènes qui accompagnent les transformations de la poudre et de la solution sont également réalisés sur les mêmes zones de température et sont identiques.

5.4.2. Décompositions dans le four à moufle

Nous présentons ci-après une comparaison des résultats obtenus au cours de l'étude de la décomposition de la poudre et de la solution de nitrate de fer nonahydraté à l'aide du four à moufle. Rappelons que nous avons suivi le même protocole d'étude pour les deux formes du précurseur et que nous avons utilisé la même masse de nitrate de fer nonahydraté (1,33 g).

Les variations de la masse normée de la poudre et de la solution au cours de l'étude à l'aide du four à moufle sont rassemblées sur la figure 5.43. En outre, comme pour l'étude précédente, nous avons reporté sur cette figure l'évolution de la masse de la solution sans la quantité associée à l'eau ajoutée et aux sept molécules d'eau de constitution.

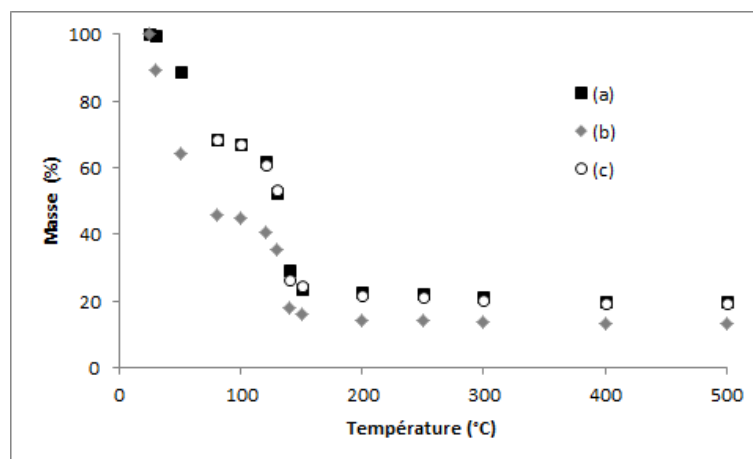


Figure 5.43 : Comparaison des variations de la masse normée de la poudre et de la solution de nitrate de fer nonahydraté. (a) Poudre de nitrate de fer nonahydraté, (b) solution de nitrate de fer nonahydraté et (c) solution sans la masse associée à l'eau de la solution et à sept molécules d'eau de constitution.

Nous obtenons le même type de résultats dans le four à moufle qu'en ATG-ATD. Ainsi, une fois l'eau ajoutée et 7 molécules d'eau de constitution éliminées lors du traitement

des échantillons de solution, le produit se transforme de la même manière que celui résultant de la poudre à laquelle 7 molécules d'eau de constitution ont été éliminées.

Ces résultats sont également confirmés par les analyses spectroscopiques infrarouge présentées sur la figure 5.44. En effet, nous remarquons que les spectres des échantillons formés au cours de la décomposition de la poudre sont similaires à ceux obtenus au cours de la décomposition de la solution, et ceci est vérifié sur toute la gamme de variation de la température du four. Entre la température ambiante et 80 °C, les spectres des échantillons ne montrent aucune différence avec celui de la poudre ou de la solution de nitrate de fer nonahydraté, confirmant ainsi l'élimination unique de l'eau. A partir de 100 °C, les décompositions de la poudre et de la solution sont caractérisées par le rétrécissement du pic associé à la vibration de nitrate (1384 cm^{-1}) et par l'accroissement progressif de l'amplitude des pics entre 800 et 400 cm^{-1} . Ces derniers sont attribués à la formation de la ferrihydrite à une température de 140 °C et à l'hématite cristallisée à partir d'une température de 400 °C.

De plus, nous avons comparé sur la figure 5.45 les diffractogrammes RX des produits obtenus au cours de la décomposition de la poudre et de la solution de nitrate de fer nonahydraté à une température de 140 °C. Nous pouvons conclure que les deux produits présentent des pics aux mêmes angles. Cependant, nous ne développons pas d'avantage ces analyses aux rayons X qui ont été largement discutées dans la partie de l'étude sur la poudre à l'aide du four à moufle. Ainsi, au cours de la décomposition de la poudre et de la solution dans le four, on forme à 140 °C le même produit composé de ferrihydrite et d'une faible quantité d'hématite, la présence de celle-ci à cette température étant due à un temps de traitement prolongé.

Par ailleurs, nous pouvons remarquer, à partir des figures 5.12, 5.14, 5.16, 5.20, 5.32 et 5.34 présentées lors des études sur la poudre d'une part et sur la solution de nitrate de fer nonahydraté d'autre part, que nous avons les mêmes états (pâteux et poudreux) des produits intermédiaires à chaque température étudiée entre 80 à 500 °C.

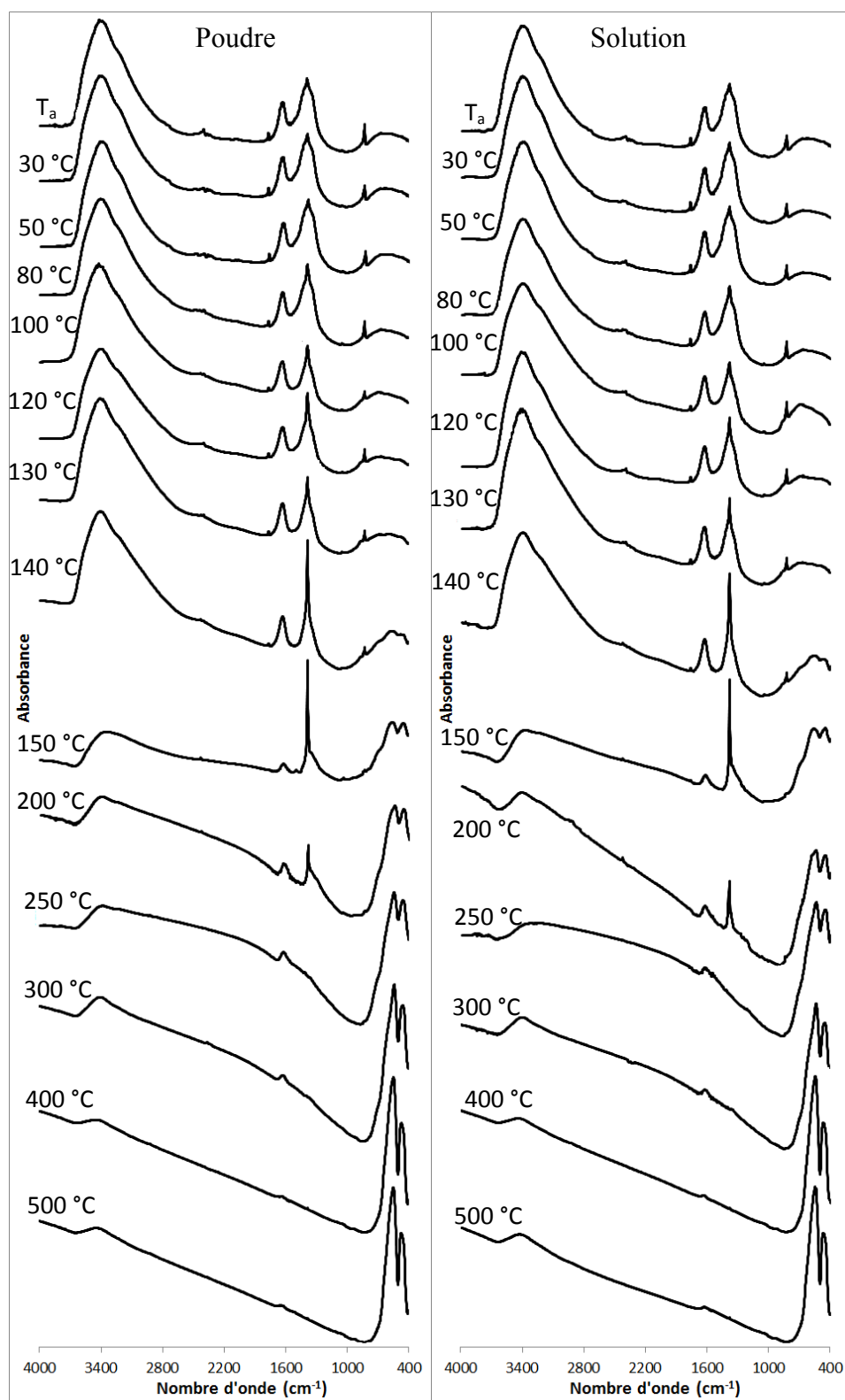


Figure 5.44 : Spectres infrarouge des produits obtenus au cours de la décomposition de la poudre et de la solution de nitrate de fer nonahydraté dans le four à moufle.

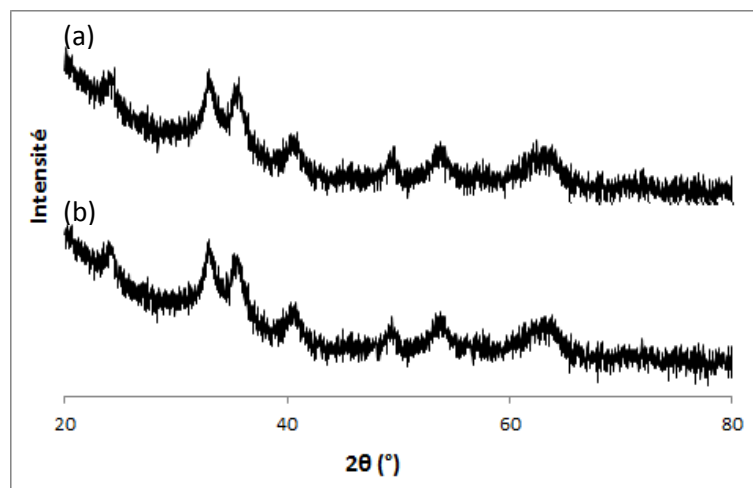


Figure 5.45 : Diffractogrammes des produits obtenus au cours de la décomposition de la poudre (a) et de la solution (b) de nitrate de fer nonahydraté à une température de 140 °C.

5.4.2. Comparaison entre les résultats sur le séchage de la poudre et sur celui de la solution dans la veine de séchage

Afin de comparer les séchages de la poudre et de la solution de nitrate de fer nonahydraté, deux expériences additionnelles ont été effectuées avec la veine de séchage, en fixant les conditions opératoires répertoriées dans le tableau 5.21. La même température et la même vitesse de l'air de séchage ont été retenues. De plus, nous avons travaillé avec la même masse de précurseur, qu'il soit utilisé sous forme de poudre ou en solution. La masse des échantillons placés dans la veine de séchage diffère donc puisque l'un d'eux contient 6 g d'eau distillée en plus de la poudre.

N° essai	Produit	Température de l'air de séchage (°C)	Vitesse de l'air de séchage (m.s ⁻¹)	Masse d'échantillon (g)
1	Poudre	60	0,8	12
2	Solution (66,7 %)	60	0,8	18

Tableau 5.21 : Conditions opératoires des essais pour la comparaison de la décomposition de la poudre et de la solution de nitrate de fer nonahydraté.

La masse normée de l'échantillon, exprimée en pourcentage, lors de la transformation de la poudre est calculée selon l'équation suivante :

$$X_p = 100 * \frac{m_{tp}}{m_{ip}} \quad \text{Equation 5.6}$$

où m_{ip} , est la masse initiale de l'échantillon de poudre et m_{tp} , sa masse à un instant t .

Concernant la solution, ce pourcentage est calculé en prenant comme référence la masse initiale de poudre dans la solution :

$$X_s = 100 * \frac{m_{ts}}{x_s * m_{is}} \quad \text{Equation 5.7}$$

où x_s , est la fraction massique de nitrate de fer nonahydraté dans la solution, m_{is} , la masse initiale de l'échantillon de solution et m_{ts} , sa masse à un instant t .

Les évolutions de la masse et de la température des échantillons obtenus au cours du séchage de la poudre et de la solution sont regroupées sur la figure 5.46.

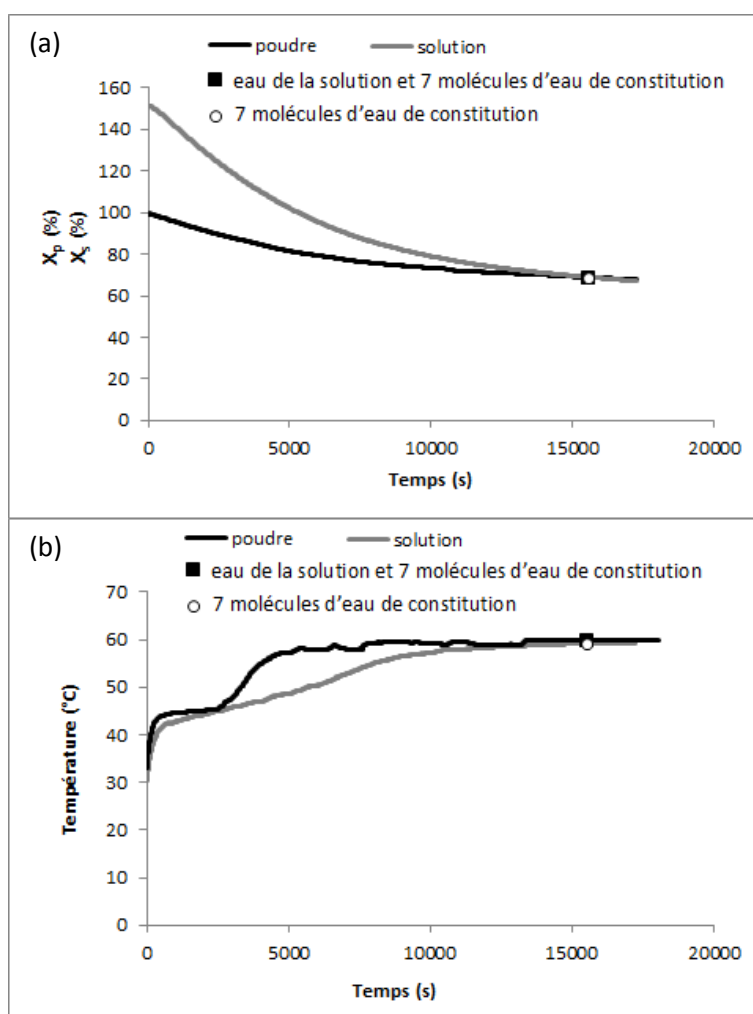


Figure 5.46 : Séchage de la poudre et de la solution de nitrate de fer nonahydraté dans la veine de séchage. Evolution de la masse normée (a) et de la température de surface (b) en fonction du temps.

Nous constatons que la solution perd l'eau ajoutée et sept molécules d'eau de constitution en même temps que la poudre perd sept molécules d'eau de constitution. Ces résultats montrent également qu'au cours de la période de séchage à vitesse constante, les températures de la poudre et de la solution sont très proches. Cependant, rappelons que la perte d'eau au cours du séchage de la poudre et de la solution n'est pas effectuée de la même manière. En effet, la perte de sept molécules d'eau au cours des différentes étapes de séchage de la poudre est réalisée progressivement et dépend du type d'énergie de liaison entre la molécule d'eau et le solide. Par contre, nous avons envisagé pour la solution que dans un premier temps on élimine l'eau ajoutée et deux molécules d'eau de constitution. Dans un second temps, cinq molécules d'eau de constitution sont progressivement éliminées.

Cette étude confirme les résultats obtenus au cours de la comparaison des décompositions de la poudre et de la solution réalisées en thermobalance et à l'aide du four à moufle. Autrement dit, les phénomènes associés à la première phase de transformation de la poudre et de la solution sont réalisés sur la même plage de température ou sur une même période de temps pour une température fixe.

5.4.3. Proposition d'un mécanisme réactionnel

Les études réalisées en thermobalance et dans le four à moufle ont montré que la transformation du nitrate de fer nonahydraté en hématite se déroule en trois phases, que le précurseur soit sous forme de poudre ou en solution. L'étude à l'aide de la veine de séchage a permis d'affiner la première phase du mécanisme. Celui-ci est présenté dans le tableau 5.22.

Parmi les neuf molécules d'eau du précurseur, sept peuvent être considérées comme de l'eau de constitution.

Au cours de la première phase, la poudre et la solution de nitrate de fer nonahydraté se transforment en nitrate de fer dihydraté. Pour ce qui est de la poudre, elle perd aisément ses deux premières molécules d'eau de constitution qui ont peu d'affinité avec le solide. Elle perd ensuite plus difficilement deux, puis trois molécules d'eau de constitution dont l'énergie de liaison avec le solide est plus élevée que celle des deux premières molécules d'eau. En ce qui concerne la solution, elle perd tout d'abord l'eau de la solution et deux molécules d'eau de constitution. L'élimination des cinq autres molécules d'eau de constitution s'effectue plus progressivement.

Forme de précurseur	Phases de transformations		
	1 ^{ère} phase	2 ^{ème} phase	3 ^{ème} phase
Poudre	- deux pertes rapides d'une molécule d'eau de constitution, puis éliminations successives de 2 et de 3 molécules d'eau de constitution, - transformation de la poudre de nitrate de fer nonahydraté en nitrate de fer dihydraté. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	Transformation du nitrate de fer dihydraté en ferrihydrite selon trois étapes : - perte d'une molécule d'acide nitrique, - élimination d'une demi-molécule d'acide nitrique, - élimination de nitrate. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeO}_{0,5}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$ $\text{FeO}_{0,5}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeO}_{0,75}(\text{NO}_3)_{1,5} \cdot 1,25 \text{H}_2\text{O} + 0,5\text{HNO}_3$ $\text{FeO}_{0,75}(\text{NO}_3)_{1,5} \cdot 1,25 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ferrihydrite} + \text{nitrate résiduel}$	- élimination d'eau de déshydroxylation et du nitrate résiduel, - transformation de la ferrihydrite en hématite amorphe puis en hématite cristallisée. Ferrihydrite + nitrate résiduel → Hématite amorphe + eau de déshydroxylation + nitrate Hématite amorphe → Hématite cristallisée ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
Solution	Evaporation d'eau de la solution de nitrate de fer nonahydraté en deux étapes : - perte de l'eau ajoutée et de deux molécules d'eau de constitution, - perte progressive de cinq molécules d'eau de constitution. Transformation de la solution de nitrate de fer nonahydraté en nitrate de fer dihydraté		

Tableau 5.22 : Mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la transformation de la poudre et de la solution de nitrate de fer nonahydraté.

Une fois le nitrate de fer dihydraté formé, ce produit subit au cours de la deuxième phase une même transformation en trois étapes, pour former de la ferrihydrite, quelle que soit la forme initiale du précurseur (poudre ou solution). En effet, il perd d'abord une molécule d'acide nitrique puis une demi-molécule d'acide nitrique par molécule de nitrate de fer nonahydraté initiale, comme l'ont proposé Melnikov et al. (2014). Au cours de la troisième étape de cette phase, nous avons encore constaté une élimination de nitrate, mais sans pouvoir aller plus loin quant à la façon dont celui-ci est perdu. En effet, nous n'avons pas pu définir la formule exacte de la ferrihydrite, qui est en général donnée dans la bibliographie comme étant $\text{FeOOH} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, mais pour laquelle les auteurs ne s'accordent pas sur la valeur de x . La précision de nos résultats expérimentaux ne nous a pas permis d'être plus rigoureux que les autres auteurs sur ce point.

Quant à la dernière phase, elle est divisée en deux étapes. Tout d'abord, la ferrihydrite est transformée en hématite amorphe, en perdant de l'eau de constitution et du nitrate résiduel. L'hématite amorphe est ensuite transformée en hématite cristallisée.

5.4.3. Adaptation du mécanisme réactionnel au procédé

Les études des mécanismes de décomposition de la poudre et de la solution de nitrate de fer nonahydraté, à l'aide de la thermobalance et du four à moufle ont permis de constater que de la ferrihydrite est formée comme produit intermédiaire et de l'hématite comme produit final. Or, nous produisons ces mêmes produits dans le procédé à lit fluidisé. Dans ce paragraphe, nous allons adapter le mécanisme réactionnel proposé ci-dessus aux résultats expérimentaux obtenus à l'aide du procédé.

5.4.3.1. Mécanisme réactionnel dans le réacteur de génération du solide

Tout d'abord, nous rappelons sur la figure 5.47 les spectres infrarouge des produits sortant du réacteur de génération du solide obtenus aux différentes températures (100, 150 et 200 °C), déjà présentés précédemment dans le chapitre 4. Précisons qu'entre 4000 et 800 cm^{-1} , nous relevons des bandes qui sont la signature spectrale du nitrate, de l'eau libre et de l'eau de constitution, ainsi que du CO_2 présent dans l'air. En outre, nous remarquons que lorsque la température du lit fluidisé augmente, le pic à 1384 cm^{-1} , correspondant à la vibration du nitrate, se rétrécit fortement. Les bandes observées dans la zone 800 - 400 cm^{-1} des spectres obtenus avec une température de 100 et 150 °C ne ressemblent pas à celles obtenues avec une température de 200 °C. Le produit formé à cette dernière température est la

ferrihydrite, ce qui n'est pas le cas pour les températures inférieures. En effet, ce sont les trois bandes situées respectivement autour de 700, 570 et 460 cm^{-1} et la bande associée à la vibration d'élongation O-H à 3400 cm^{-1} qui justifient la formation de la ferrihydrite.

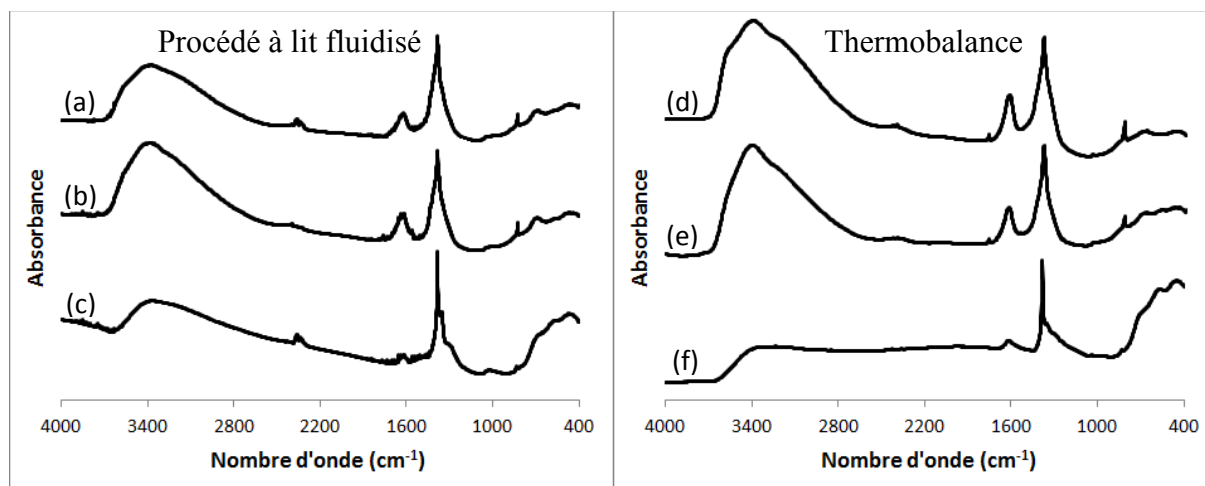


Figure 5.47 : Spectres infrarouge des produits obtenus en procédé à lit fluidisé et en ATG.

Procédé à lit fluidisé : (a) $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ et (c) $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Thermobalance : (d) $T = 142\text{ }^{\circ}\text{C}$, (e) $T = 146\text{ }^{\circ}\text{C}$ et (f) $T = 195\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Cette évolution progressive au niveau des pics jusqu'à la formation de la ferrihydrite a été observée en étudiant la décomposition de la poudre de nitrate de fer nonahydraté en ATG-ATD. En effet, les spectres des produits formés au cours de la deuxième phase réactionnelle à 142 et 146 et 195 $^{\circ}\text{C}$, ajoutés sur la figure 5.47, ressemblent à ceux obtenus dans le réacteur de génération de solide. De plus, à une température de 195 $^{\circ}\text{C}$ en ATG et de 200 $^{\circ}\text{C}$ dans le lit fluidisé, les deux produits montrent des bandes situées aux mêmes nombres d'onde, ce qui permet de conclure que les deux méthodes (thermobalance et procédé à lit fluidisé) conduisent au même produit intermédiaire, la ferrihydrite, et ceci à des températures semblables.

Il est important de noter que la poudre et la solution de nitrate de fer nonahydraté sont décomposées selon trois phases déjà détaillées précédemment. De plus, les deux formes de précurseurs suivent le même mécanisme réactionnel après l'élimination de l'eau de constitution au cours à la première phase de transformation.

Avant de proposer une adaptation du mécanisme de décomposition de la solution de nitrate de fer nonahydraté dans le réacteur de génération en lit fluidisé du procédé, il faut signaler que ce type de réacteur est caractérisé par :

- son isothermicité (homogénéité de la température dans l'ensemble du volume du réacteur),
- des transferts (thermique et matière) très importants entre la solution et le média fluidisé (billes de verre). Ceci est directement lié à l'agitation intense du milieu et à l'importante surface de contact entre la solution pulvérisée et le milieu fluidisé. La vitesse de montée en température du produit peut dépasser des valeurs supérieures à $200 - 500\text{ }^{\circ}\text{C.s}^{-1}$,
- un faible temps de séjour des micro et des nanoparticules formées au cours de la réaction dans le réacteur. Cette grandeur diminue avec l'augmentation de la vitesse du gaz.

Ainsi, le passage extrêmement rapide de la solution à des températures nettement supérieures à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ permet une élimination totale et instantanée de l'eau ajoutée et de sept molécules d'eau de constitution, et une transformation de la solution sous forme d'un solide : le nitrate de fer dihydraté.

Par ailleurs, les résultats présentés dans le chapitre 4 indiquent que la vitesse du gaz de fluidisation n'a pratiquement pas d'influence sur la composition du produit obtenu (figure 4.B.1 de l'annexe 4). Autrement dit, cette composition n'est pas affectée par le temps de séjour. A partir de ces constatations, on peut conclure que les réactions de transformation du nitrate de fer dihydraté en ferrihydrite sont essentiellement contrôlées par le niveau de température atteint dans le réacteur. La transformation est complète à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ainsi, on peut admettre que dans le réacteur de génération :

- la première phase de transformation présentée dans le tableau 5.22 se réalise de manière instantanée en transformant la solution contenant du nitrate de fer nonahydraté en nitrate de fer dihydraté,
- la deuxième phase regroupant les réactions d'élimination d'acide nitrique et de transformation de $\text{FeO}_{0,75}(\text{NO}_3)_{1,5} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ en ferrihydrite dépend essentiellement de la température du lit. A basse température ($T \ll 200\text{ }^{\circ}\text{C}$), on assiste à l'élimination d'acide nitrique selon les réactions citées dans le tableau 5.22. La dernière réaction (production de ferrihydrite) est complète au voisinage de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.4.3.2. Mécanisme réactionnel dans le réacteur de calcination

Dans le but de définir le mécanisme réactionnel mis en jeu dans le réacteur de calcination, rappelons, tout d'abord, les résultats suivants :

- le réacteur de génération du solide permet de produire de la ferrihydrite comme produit intermédiaire, produit identique à celui obtenu lors des études de la décomposition de la poudre et de la solution de nitrate de fer nonahydraté en thermobalance ou dans le four à moufle,
- les études de la décomposition de la poudre et de la solution de nitrate de fer nonahydraté en thermobalance et dans le four à moufle montrent que la dernière phase est accompagnée par la transformation de la ferrihydrite en hématite amorphe, qui est par la suite transformée en hématite cristallisée,
- le produit obtenu à la sortie du réacteur de calcination est l'hématite pour des températures supérieures ou égales à 490 °C. Ce même produit a été obtenu comme produit final au cours de l'étude de la décomposition de la poudre et de la solution de nitrate de fer nonahydraté en thermobalance et dans le four à moufle. Les spectres infrarouge des hématites obtenues avec ces différentes méthodes sont rassemblés sur la figure 5.48.
- la transformation de la ferrihydrite en hématite cristallisée à 490 °C dépend fortement de la vitesse du gaz dans le réacteur de calcination, c'est-à-dire du temps de séjour des particules dans le réacteur. Les transformations sont quasi-complètes pour des temps de séjour supérieurs à 0,5 seconde.

De ces résultats, nous pouvons conclure que la réaction mise en jeu au cours de l'étape de calcination est celle de la transformation de la ferrihydrite en hématite amorphe puis en hématite cristallisée. Précisons que, comme nous l'avons vu précédemment, cette transformation peut être accompagnée par la perte de nitrate résiduel et d'eau de déshydroxylation.

Par ailleurs, on peut observer sur le spectre infrarouge de l'hématite produite à l'aide du procédé, un pic de faible intensité à 1384 cm^{-1} , attribuable au nitrate. Comme nous l'avons déjà évoqué dans le chapitre 3, cette impureté est adsorbée lors du refroidissement avant l'étape de filtration du procédé à lit fluidisé.

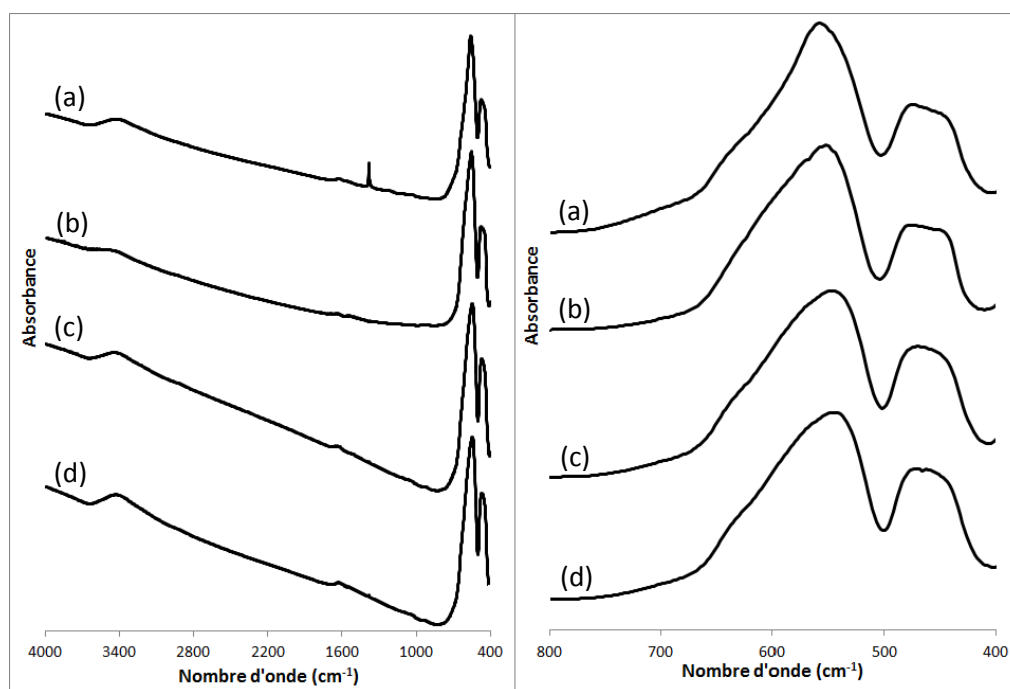


Figure 5.48 : Spectres infrarouge d'hématites obtenues selon différentes méthodes :
 (a) hématite formée à 490 °C à l'aide du procédé, (b) hématite formée au cours de l'étude de la décomposition de la poudre en thermobalance à 500 °C, (c) hématite formée au cours de la décomposition de la poudre dans le four à moufle à 500 °C et (d) hématite formée au cours de la décomposition de la solution dans le four à moufle à 500 °C.

5.4.4. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé les mécanismes réactionnels ayant lieu lors de la transformation du nitrate de fer nonahydraté en hématite. Le précurseur a été utilisé sous deux formes : en poudre et en solution aqueuse, cette dernière étant celle mise en œuvre dans le procédé à lit fluidisé. Cette identification a été réalisée à l'aide d'une thermobalance et d'un four à moufle. De plus, une étude effectuée dans une veine de séchage a permis de mieux comprendre les phénomènes se passant aux basses températures. Les résultats de perte de masse obtenus ont été couplés à des analyses par spectroscopie infrarouge, diffraction de rayons X et spectroscopie Raman.

La thermobalance est plus précise que le four car elle permet d'acquérir davantage de données. Par contre, elle n'est pas adaptée pour analyser la solution. Quant à la veine de séchage, elle permet d'obtenir de nombreuses informations aux basses températures. Ces trois méthodes d'analyse sont donc complémentaires. De plus, elles permettent d'accroître progressivement et de contrôler la température, ce qui a permis de décomposer les

transformations conduisant du précurseur à l'hématite et de les structurer en trois phases identiques pour les différentes analyses. Les plages de températures auxquelles les phases ont lieu ont été identifiées. Nous avons ainsi montré que les deux formes de précurseur perdent de l'eau dans la même plage de température jusqu'à ce qu'on obtienne du nitrate de fer dihydraté. Ensuite, quelle que soit la forme du précurseur, ce nitrate de fer dihydraté suit le même mécanisme réactionnel qui est caractérisé par l'élimination de nitrate pour former de la ferrihydrite comme produit intermédiaire et l'élimination de nitrate résiduel et d'eau de déshydroxylation pour former de l'hématite comme produit final.

L'ensemble des résultats obtenus nous a permis de proposer un mécanisme mis en jeu dans le réacteur de génération du solide et dans le réacteur de calcination. Lors de la pulvérisation et du séchage de la solution de nitrate de fer nonahydraté dans le réacteur de génération du solide, la grande surface de contact entre la solution et les billes de verre a pour conséquence une perte instantanée de l'eau de la solution et de sept molécules d'eau de constitution d'une part, et de nitrate d'autre part, pour former de la ferrihydrite à 200 °C. Quant à l'hématite cristallisée formée en sortie du réacteur de calcination à 490 °C, elle est obtenue, elle aussi quasi-instantanément, à partir de l'hématite amorphe issue de la transformation de la ferrihydrite.

Chapitre 6 : Etude cinétique de la transformation de la ferrihydrite en hématite

Sommaire

6.1.	Etude bibliographique sur la cinétique de décomposition des oxyhydroxydes de fer	275
6.2.	Influence des différents paramètres opératoires sur la décomposition de la ferrihydrite.....	280
6.2.1.	Synthèse de la ferrihydrite	281
6.2.2.	Protocole opératoire et essais préliminaires	281
6.2.2.1.	Protocole opératoire	281
6.2.2.2.	Essais préliminaires	283
6.2.3.	Influence de la vitesse de montée en température.....	284
6.3.	Modélisation cinétique de la décomposition de la ferrihydrite en hématite.....	289
6.3.1.	Etude bibliographique : modélisation cinétique de la décomposition	289
6.3.2.	Modèle volumique uniforme : équations du modèle	290
6.3.3.	Méthodologie d'estimation des paramètres cinétiques.....	292
6.3.4.	Application de la loi cinétique au procédé	295
6.4.	Conclusions	298

A partir des résultats présentés dans les chapitres 3, 4 et 5, nous avons montré que la transformation du nitrate de fer nonahydraté en hématite à l'aide du procédé en voie sèche développé au LGC passe par la formation de la ferrihydrite dans le réacteur à lit fluidisé, suivie d'une calcination de celle-ci, afin de produire de l'hématite. Nous avons conclu que la transformation ferrihydrite – hématite, qui a lieu dans le four de calcination, est la réaction limitante de l'ensemble du mécanisme réactionnel.

L'objectif de ce sixième chapitre est de caractériser la cinétique de cette transformation. La configuration de l'installation ne permettant pas de prélever des échantillons au cours du temps et à différentes températures dans le procédé, nous avons choisi la thermogravimétrie comme méthode d'étude.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons une étude bibliographique sur la cinétique de transformation des oxyhydroxydes de fer.

Dans la deuxième partie, nous exposerons l'influence des conditions opératoires sur la cinétique de décomposition en thermobalance de la ferrihydrite en hématite. Les différents paramètres qui ont été étudiés dans le cadre de ce travail sont le débit de l'air, la masse de l'échantillon et la vitesse de montée en température dans l'appareil.

Finalement, nous développerons un modèle cinétique adéquat pour la transformation de la ferrihydrite en hématite.

6.1. Etude bibliographique sur la cinétique de décomposition des oxyhydroxydes de fer

Nous exposons ci-après les différents modèles cinétiques proposés dans la bibliographie pour représenter la transformation des oxyhydroxydes de fer en hématite.

Plusieurs auteurs ont étudié la cinétique de transformation de l'oxyhydroxyde de fer de type goethite. Au contraire, il existe peu d'études portant sur l'étude cinétique de la décomposition des oxyhydroxydes de fer de type lépidocrocite et ferrihydrite, et à notre connaissance, il n'existe pas de travaux sur la cinétique de transformation de l'oxyhydroxyde de fer de type ferroxyhite.

Les études de la cinétique relevée de la littérature sont présentées ci-dessous, essentiellement selon le type d'oxyhydroxyde de fer : la goethite, la lépidocrocite et la ferrihydrite.

Pelino et al. (1989) ont étudié la cinétique de transformation de la goethite (α -FeOOH) en hématite (α -Fe₂O₃) par analyse thermogravimétrique sous vide, à $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa. Les expériences ont été réalisées avec une masse d'échantillon de 100 mg et les températures des isothermes ont été prises égales à 170, 180, 190, 200, 225 et 250 °C. Ces isothermes de températures ont été réalisées pendant une durée maximale de 12 h. Les résultats ainsi obtenus ont permis aux auteurs de modéliser la cinétique de transformation de la goethite en hématite par le modèle de rétrécissement du noyau non converti, dont la vitesse de réaction pour des particules de forme cylindrique peut être exprimée par la relation suivante :

$$1 - (1 - X)^{0,5} = \frac{kM_G}{\rho_G r_0} t \quad \text{Equation 6.1}$$

où X est le taux de conversion, k, la constante cinétique de vitesse de la réaction, M_G, la masse molaire du FeOOH, r₀, le rayon des particules de FeOOH, ρ_G, la masse volumique du FeOOH et t, le temps de réaction.

Concernant la constante cinétique de la réaction (k), elle varie entre $5,8 \cdot 10^{-5}$ et $635,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ lorsque la température augmente de 170 à 250 °C. De plus, en exprimant la constante cinétique selon la loi d'Arrhénius, ces auteurs ont estimé la valeur de l'énergie d'activation à $119 \pm 9 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Walter et al. (2001) ont également représenté la cinétique de transformation de la goethite, disponible sous forme de particules cylindriques de différentes tailles, par le modèle de rétrécissement du noyau non converti. Cette étude a été réalisée à l'aide d'une thermobalance, en effectuant des isothermes de température entre 200 et 300 °C. Tout d'abord, un échantillon de 150 mg est chauffé avec une vitesse de montée en température de 5 °C.min⁻¹ jusqu'à une température inférieure de 20 °C à celle de l'isotherme. Ensuite, une vitesse de montée en température de 1 °C.min⁻¹ a été appliquée jusqu'à la température de l'isotherme dont la durée a été fixée à 340 min. Cette étude a permis de déterminer l'énergie d'activation de la réaction qui a été estimée entre 107,4 et 137,8 kJ.mol⁻¹. De plus, ces auteurs ont noté que la taille des particules a un effet négligeable sur l'énergie d'activation.

Certains auteurs se sont basés sur un autre modèle cinétique pour représenter la cinétique de décomposition de la goethite en hématite : le modèle d'Avrami-Erofeev. L'équation d'avancement de la réaction de ce modèle peut être exprimée comme suit (Khawam et Flanagan, 2006, Vyazovkin et al., 2011) :

$$\frac{dX}{dt} = k n(1 - X)[(-\ln(1 - X))^{(n-1)/n}] \quad \text{Equation 6.2}$$

où n est une constante qui varie entre 1 et 4.

Diamandescu et al. (1997) ont utilisé ce modèle. A cet effet, de la goethite a tout d'abord été chauffée avec une vitesse de montée en température de $6\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ jusqu'à une température de consigne. Les auteurs ont étudié l'influence de la température de consigne entre 200 et $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ et de la durée de la réaction, pouvant aller jusqu'à quatre heures. A la fin de l'essai, l'échantillon a été refroidi jusqu'à la température ambiante, puis il a été analysé par spectroscopie Mössbauer. Les paramètres cinétiques de la transformation de la goethite en hématite ont été identifiés à partir de la variation des aires de spectres d'analyses Mössbauer, conduisant ainsi au taux d'avancement de la réaction (X). Les auteurs ont noté qu'aucun produit intermédiaire n'est observé au cours de la transformation de la goethite en hématite. De plus, ils ont conclu que cette réaction peut être contrôlée par le processus de nucléation et que chaque nucléi a la même probabilité de décomposition, c'est-à-dire que la transformation de la goethite peut être représentée par le modèle d'Avrami-Erofeev où n est égal à 1. Dans ce cas, l'équation d'avancement de la réaction correspond à celle du modèle volumique uniforme. La forme intégrée de l'équation 6.2 peut alors s'exprimer par :

$$-\ln(1 - X) = kt \quad \text{Equation 6.3}$$

Ces auteurs ont noté que la constante cinétique (k) augmente de $7 \cdot 10^{-5}$ à $61 \cdot 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ entre 225 et $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Concernant la valeur de l'énergie d'activation, elle a été estimée à 125 kJ.mol^{-1} .

Przepiera et Przepiera (2001) se sont également basés sur le modèle cinétique d'Avrami-Erofeev lors de l'étude de la transformation de la goethite en hématite à l'aide d'analyses thermogravimétriques et de diffractions aux rayons X. Ces auteurs ont noté que la transformation de la goethite en hématite est effectuée en deux étapes. La première étape consiste en une déshydroxylation de la goethite pour former un produit amorphe de formule

chimique Fe_2O_3 et la deuxième étape conduit à la transformation de ce dernier en un produit cristallisé qui est l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

L'étude cinétique de la première étape (la déshydroxylation) a été réalisée par thermogravimétrie non isotherme. Pour cette étude, la température a varié entre la température ambiante et 800 K et la masse de l'échantillon a été prise égale à 100 mg. Quant à la cinétique globale de transformation morphologique de la goethite en hématite, elle a été étudiée à l'aide d'un diffractomètre aux rayons X muni d'un système de chauffe. Les conditions opératoires de cette étude ont été les suivantes : une vitesse de montée en température de $0,05 \text{ K.s}^{-1}$ et une température finale de l'échantillon entre 500 et 650 K. Pour ces analyses DRX, le taux d'avancement de la réaction a été calculé à partir du rapport des deux pics les plus intenses de la goethite et de l'hématite. Les résultats des deux études en thermobalance et à l'aide d'un diffractomètre aux rayons X ont montré que la première étape réactionnelle (la déshydroxylation) et la réaction globale de transformation de la goethite en hématite suivent le modèle cinétique d'Avrami-Erofeev, avec n égal à 3. De plus, l'énergie d'activation et le facteur de fréquence ont été estimés respectivement à $22,167 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $0,4233 \text{ s}^{-1}$ pour la réaction de déshydroxylation de la goethite et à $27,317 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $0,6018 \text{ s}^{-1}$ pour la transformation globale de la goethite en hématite.

Concernant l'oxyhydroxyde de fer de type lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), à notre connaissance, seuls Giovanoli et Brüttsch (1975) se sont intéressés à sa cinétique de décomposition en hématite. Les auteurs considèrent que cette transformation passe par la formation d'un produit intermédiaire qui est la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). De plus, ils n'ont étudié que la première étape réactionnelle correspondant à la transformation de la lépidocrocite en maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Cette étude a été réalisée en thermobalance sous deux conditions opératoires :

- conditions isothermes, en faisant varier la température entre 77 et 250 °C et la masse de l'échantillon entre 3,5 et 50 mg.
- conditions non-isothermes, en fixant la vitesse de montée en température à $0,5 \text{ °C.min}^{-1}$, la plage de température de travail entre 25 et 400 °C et la masse de l'échantillon entre 2 et 100 mg.

Les résultats de l'étude cinétique sous des conditions isothermes ont montré que l'énergie d'activation est comprise entre $107,9$ et $140,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Quant à l'étude de la

cinétique sous des conditions non isothermes, elle a montré que l'énergie d'activation varie entre 83,7 et 125,5 kJ.mol⁻¹. Cependant, les auteurs ont noté que les résultats de cette étude ne sont pas concluants pour proposer un modèle cinétique de la transformation de la lépidocrocite en maghémite. En effet, ils ont constaté que leurs courbes expérimentales, de forme sigmoïdale, peuvent être représentées par plusieurs modèles cinétiques conduisant à cette même forme de courbe.

Comme nous l'avons invoqué précédemment, il existe peu d'études sur la cinétique de conversion de la ferrihydrite en hématite. De plus, les études proposées dans la littérature concernant cette transformation ont été réalisées en solution. Vu et al. (2008) ont étudié la cinétique de cette transformation, mais en la suivant en milieu basique par diffraction des rayons X en dispersion d'énergie (EDXRD). Cette étude a été réalisée sous des conditions isothermes en faisant varier la température entre 60 et 240 °C. Les paramètres cinétiques ont été estimés à partir de la variation des aires de plans cristallographiques en fonction du temps.

La transformation de la ferrihydrite en solution basique a conduit à un mécanisme réactionnel en deux étapes dont la cinétique peut être représentée par le modèle d'Avrami-Erofeev :

- au cours de la première étape, de la goethite et de l'hématite sont cristallisées à partir de la ferrihydrite. La constante n du modèle d'Avrami-Erofeev est égale à 1, c'est-à-dire que le modèle cinétique de la réaction est du type volumique uniforme. L'énergie d'activation de nucléation obtenue pour la transformation de la ferrihydrite en hématite est de 16 kJ.mol⁻¹. Quant à celle de cristallisation, elle a été estimée à 67 kJ.mol⁻¹. Concernant la constante cinétique (k), elle augmente de $12 \cdot 10^{-4}$ à $259 \cdot 10^{-4}$ s⁻¹ lorsque la température passe de 160 à 240 °C,
- la deuxième étape correspond à la transformation de la goethite en hématite. La constante n du modèle d'Avrami-Erofeev est égale à 2. Selon Vu et al. (2008), $n = 2$ correspond à une réaction de surface. L'énergie d'activation de la réaction est de 73 kJ.mol⁻¹. La constante cinétique (k) de cette étape augmente de $19 \cdot 10^{-5}$ à $408 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹ entre 160 et 240 °C.

Das et al. (2011) ont également étudié la cinétique de transformation en solution de la ferrihydrite en hématite. Les auteurs ont étudié l'effet de la température (entre 25 et 100 °C) et du pH de la solution (entre 2 et 10) sur la cinétique de transformation. Le produit obtenu à la

fin de chaque essai a été séché sous air avant d'être analysé par diffraction aux rayons X. La cinétique de transformation de la ferrihydrite a été identifiée en exploitant les courbes DRX. Les résultats de cette étude ont montré que la transformation de la ferrihydrite en hématite peut être représentée par un mécanisme en deux étapes, avec la goethite comme produit intermédiaire. De plus, quel que soit le pH du milieu, la cinétique de transformation de la ferrihydrite en hématite, favorisée par la température, peut être représentée par le modèle d'Avrami-Erofeev ($n = 1$) ou encore par le modèle volumique uniforme. Ces auteurs n'ont pas présenté une estimation de la valeur de l'énergie d'activation. Par contre, ils ont présenté des valeurs de la constante cinétique (k) qui dépendent du pH et de la température étudiés. Cette constante augmente avec ces deux paramètres opératoires. Elle varie entre $2,05 \cdot 10^{-5}$ et $1,09 \cdot 10^2 \text{ h}^{-1}$.

Cette étude bibliographique nous permet de conclure que la cinétique de transformation des oxyhydroxydes de fer de type goethite et lépidocrocite peut être représentée par les modèles suivants : le modèle du noyau rétrécissant, le modèle d'Avrami-Erofeev et le modèle volumique uniforme. De plus, nous constatons que l'énergie d'activation de la transformation de ces deux types d'oxyhydroxyde de fer varie entre 22,2 et 140,6 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Concernant la ferrihydrite, comme nous l'avons noté précédemment, la cinétique de sa transformation n'a été étudiée qu'en solution. Nous avons vu que cette cinétique peut être représentée par le modèle volumique uniforme, c'est-à-dire que la transformation de la ferrihydrite peut être contrôlée par le processus de nucléation. Selon Vu et al. (2008), l'énergie d'activation de cette transformation est faible : de l'ordre de 16 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Nous retiendrons de ces études que l'énergie d'activation est faible lorsque la germination est l'étape limitante, alors qu'elle est élevée lorsque la croissance contrôle les transformations, c'est-à-dire lorsque l'étape de germination est instantanée.

6.2. Influence des différents paramètres opératoires sur la décomposition de la ferrihydrite

Dans cette partie, nous exposons les résultats d'une série d'expériences destinées à examiner l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique de transformation de la ferrihydrite en hématite. Ceci est précédé de la description de la méthode de synthèse de la ferrihydrite utilisée au cours de cette étude, ainsi que d'une présentation des conditions opératoires.

6.2.1. Synthèse de la ferrihydrite

Afin d'effectuer l'étude, de la ferrihydrite a tout d'abord été produite dans le four à moufle déjà utilisé pour d'autres travaux. Pour cela, une masse de nitrate de fer nonahydraté de 40 g a été placée dans un creuset en céramique puis portée à 150 °C dans le four à moufle selon le premier protocole (incrément d'1 h) présenté dans le chapitre 5. Le choix de cette température repose sur l'étude du mécanisme réactionnel de décomposition du nitrate de fer nonahydraté présentée dans ce chapitre 5. En effet, une température du four de 150 °C conduit à effectuer la plus grande partie des deux premières phases de décomposition du précurseur : la première phase correspondant à la perte de sept molécules d'eau de constitution et la deuxième à la perte de nitrate jusqu'à la formation de ferrihydrite.

L'analyse spectroscopique infrarouge du produit récupéré dans le four après traitement est présentée sur la figure 6.1. On observe des bandes caractéristiques de la vibration d'élongation OH, de la vibration de déformation H-O-H et du nitrate entre 4000 et 800 cm^{-1} . Dans la zone 800-400 cm^{-1} , les bandes observées sont attribuées à la ferrihydrite.

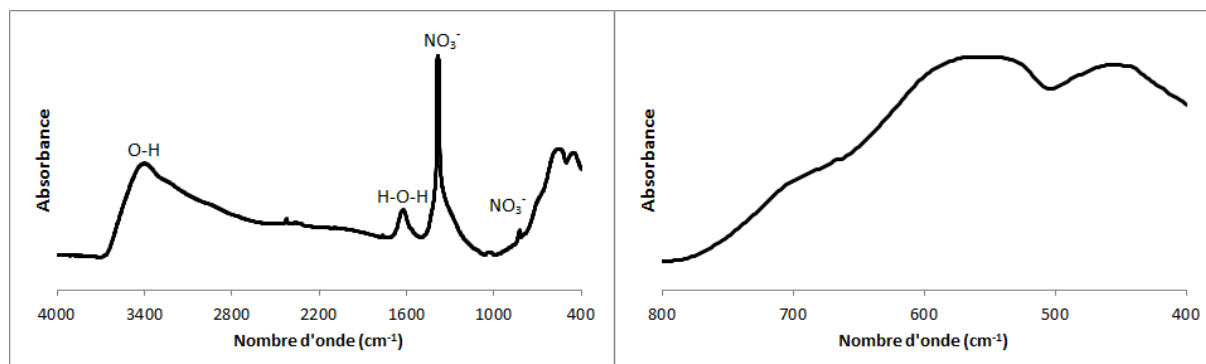


Figure 6.1 : Spectre infrarouge du produit formé dans le four à 150 °C.

6.2.2. Protocole opératoire et essais préliminaires

6.2.2.1. Protocole opératoire

La cinétique de décomposition de la ferrihydrite en hématite a été réalisée par thermogravimétrie. Pour chaque expérience, le produit synthétisé dans le four à moufle a été placé dans la thermobalance, puis il a subi un traitement thermique selon le protocole présenté sur la figure 6.2. Ce protocole consiste tout d'abord à chauffer l'échantillon jusqu'à une température de 200 °C avec une vitesse de montée en température de 10 °C.min⁻¹, puis avec une vitesse de montée en température variant entre 1 et 10 °C.min⁻¹ jusqu'à 500 °C.

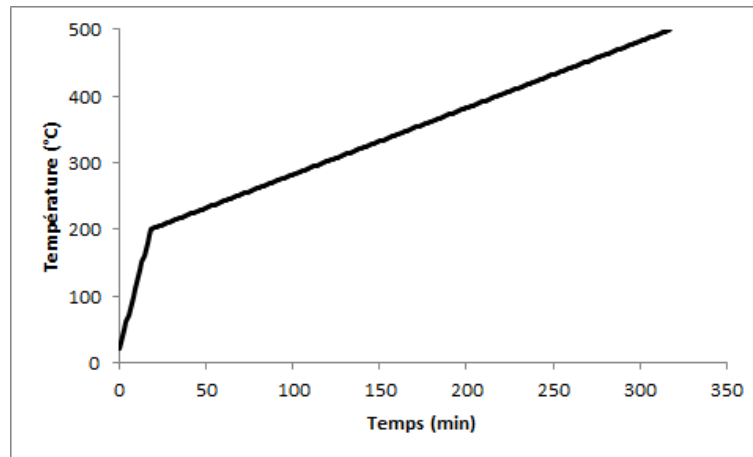


Figure 6.2 : Protocole opératoire de l'étude cinétique de la transformation de la ferrihydrite en hématite (exemple avec une vitesse de montée en température de $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ entre 200 et 500 $^{\circ}\text{C}$).

La cinétique de transformation de la ferrihydrite est ainsi étudiée dans une gamme de température variant entre 200 et 500 $^{\circ}\text{C}$. Ce choix repose sur les conditions de travail retenues lors de l'étude dans le procédé à lit fluidisé, présentées dans les chapitres 3 et 4, ainsi que sur les résultats de l'étude du mécanisme réactionnel présentés dans le chapitre 5. En effet, rappelons que la température de l'étape de génération du solide, qui a permis de produire de la ferrihydrite, a été fixée à une température de 200 $^{\circ}\text{C}$. Celle du four de calcination a été prise à une valeur égale à 490 $^{\circ}\text{C}$, qui est proche de la température maximale de notre étude en thermobalance (500 $^{\circ}\text{C}$).

Pour calculer le taux de conversion à partir des données des expériences, nous avons fait les hypothèses suivantes :

- les échantillons sont constitués uniquement de ferrihydrite. Les traces de nitrate et d'hématite dans l'échantillon sont considérées comme négligeables.
- la conversion de la ferrihydrite en hématite est complète à une température de 500 $^{\circ}\text{C}$.

Le taux de conversion peut alors être exprimé par la relation suivante :

$$X = \frac{m_i - m_T}{m_i - m_f} \quad \text{Equation 6.4}$$

où m_i est la masse initiale de l'échantillon à 200 $^{\circ}\text{C}$, m_T , la masse de l'échantillon à une température T donnée et m_f , la masse finale de l'échantillon à 500 $^{\circ}\text{C}$.

6.2.2.2. Essais préliminaires

Dans le but de mieux comprendre l'effet des résistances aux transferts externes sur la cinétique et de minimiser leurs effets, nous avons étudié l'influence du débit de l'air et de la masse de l'échantillon sur la conversion. Les conditions opératoires retenues sont consignées dans le tableau 6.1.

Essai	Vitesse de montée en température ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)	Débit de l'air ($\text{NmL}.\text{min}^{-1}$)	Masse d'échantillon ($\pm 0,5 \text{ mg}$)
1	10	100	12
2	10	100	24
3	10	50	12

Tableau 6.1 : Conditions opératoires de l'étude de l'influence du débit de l'air et de la masse de l'échantillon sur la cinétique de transformation de la ferrihydrite en thermobalance.

Dans un premier temps, l'effet du débit de l'air a été examiné en fixant sa valeur respectivement à 50 et 100 $\text{NmL}.\text{min}^{-1}$ (essais 1 et 3). La figure 6.3 montre que le débit de l'air n'a pratiquement aucune influence sur la cinétique de transformation de la ferrihydrite en hématite.

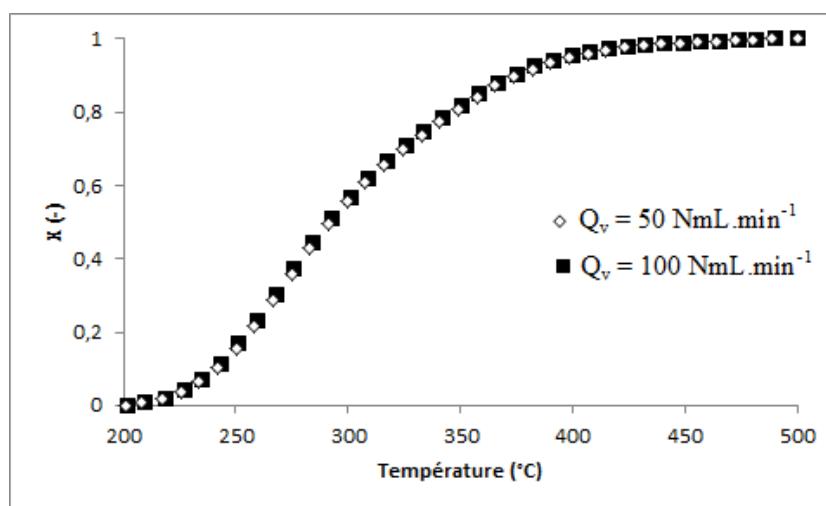


Figure 6.3 : Influence du débit de l'air sur la cinétique de transformation de la ferrihydrite en hématite.

Dans un second temps, nous avons étudié l'influence de la masse de l'échantillon, en la fixant à 12 et 24 mg (essais 1 et 2).

La superposition des deux courbes présentées sur la figure 6.4 indique que la décomposition thermique de la ferrihydrite est également indépendante de la masse de l'échantillon.

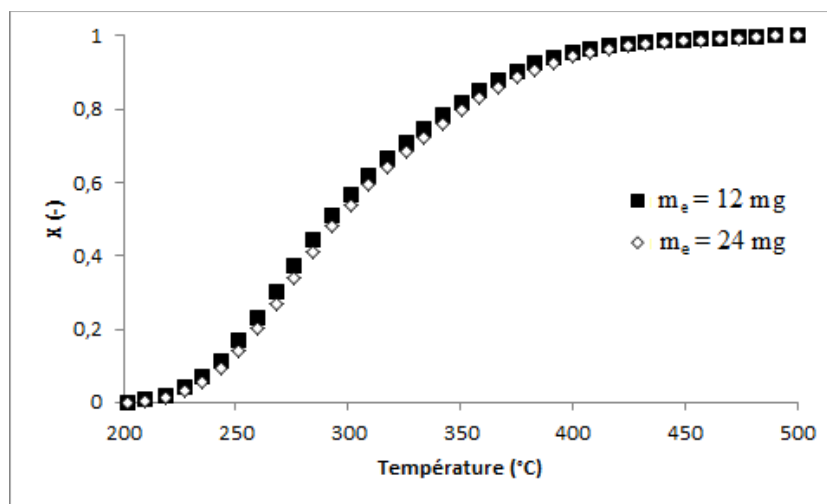


Figure 6.4 : Influence de la masse sur la cinétique de transformation de la ferrihydrite en hématite.

La non-influence du débit de l'air et de la masse de l'échantillon sur la cinétique de transformation de la ferrihydrite en hématite permet de conclure que la réaction n'est pas limitée par les transferts externes.

6.2.3. Influence de la vitesse de montée en température

L'influence de la vitesse de montée en température a été étudiée pour les valeurs suivantes : 1, 3, 5 et 10 °C.min⁻¹. Les expériences ont été menées sous un débit de l'air de 100 NmL.min⁻¹ et une masse de l'échantillon de 12 mg (tableau 6.2). La figure 6.5 présente l'influence de ce paramètre sur le taux de conversion de la ferrihydrite.

Nous constatons que ces courbes ont une forme sigmoïdale de plus en plus marquée et sont déplacées vers les températures élevées lors d'une augmentation de la vitesse de montée en température. Les résultats obtenus peuvent être expliqués par le fait que plus la vitesse de montée en température est élevée, plus les écarts de température entre l'échantillon et le four de la thermobalance et entre la paroi du creuset et l'échantillon sont importants. Ce retard thermique peut probablement expliquer le déplacement des courbes cinétiques vers des températures plus élevées avec une augmentation de la vitesse de montée en température.

Essai	Vitesse de montée en température ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)	Débit de l'air ($\text{NmL}.\text{min}^{-1}$)	Masse d'échantillon ($\pm 0,5 \text{ mg}$)
1	1	100	12
2	3	100	12
3	5	100	12
4	10	100	12

Tableau 6.2 : Conditions opératoires de l'étude de l'influence de la vitesse de montée en température sur la cinétique de transformation de la ferrihydrite.

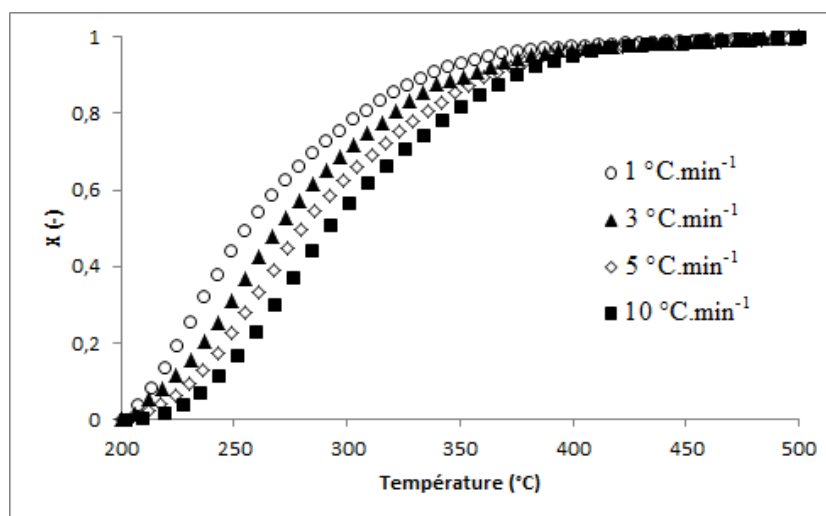


Figure 6.5 : Influence de la vitesse de montée en température sur la cinétique de transformation de la ferrihydrite en hématite.

De plus, une vitesse élevée de montée en température se manifeste par une diminution du temps pendant lequel l'échantillon est maintenu dans les intervalles de températures correspondant à la réaction de transformation de la ferrihydrite en hématite, ce qui peut également expliquer le déplacement de la zone de réaction vers les températures plus élevées lorsque la vitesse de montée en température est plus importante.

Par ailleurs, pour les différentes vitesses de montée en température, nous avons tracé les courbes de dérivée, par rapport à la température, du taux de conversion en fonction de la température d'une part (figure 6.6) et du taux de conversion d'autre part (figure 6.7).

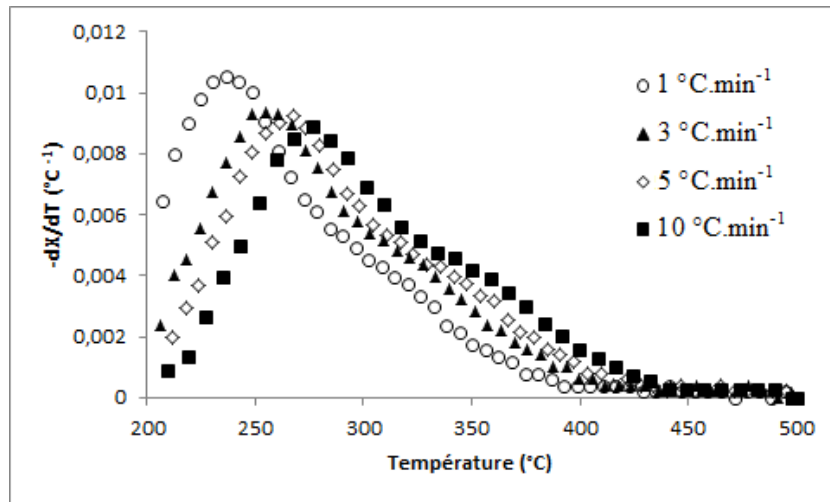


Figure 6.6 : Courbes de dérivée du taux de conversion en fonction de la température - Influence de la vitesse de montée en température.

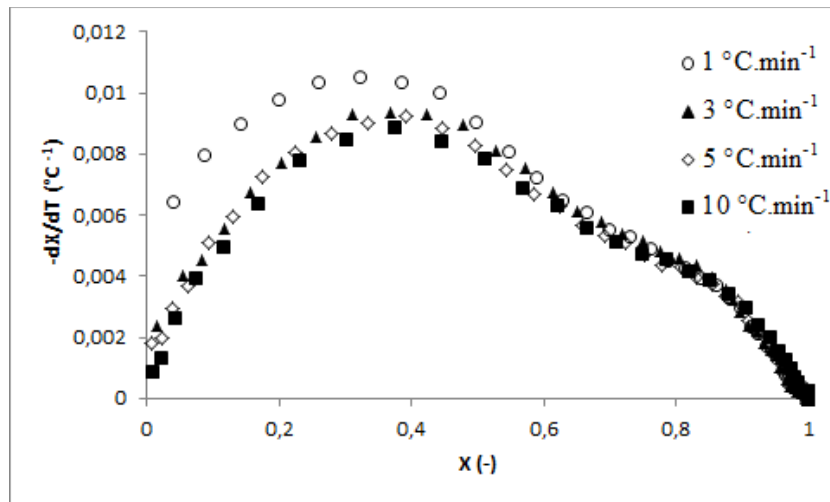


Figure 6.7 : Courbes de dérivée du taux de conversion en fonction de X – Influence de la vitesse de montée en température.

Notons que cette grandeur dépend de la vitesse de réaction et de la vitesse de montée en température :

$$\frac{dX}{dT} = \frac{1}{\beta} * \frac{dX}{dt} \quad \text{Equation 6.5}$$

où T est la température et β , la vitesse de montée en température.

Par la suite le terme de dX/dT est considéré comme la vitesse de réaction.

Sur la figure 6.6, nous constatons que :

- dans un premier temps, la vitesse de transformation augmente avec la température pour atteindre une valeur maximale à une température de 236,4, 254,8, 267,5 et 276,2 °C pour les vitesses de montée en température respectives de 1, 3, 5 et 10 °C.min⁻¹. Ces résultats montrent d'une part que la vitesse initiale de réaction est d'autant plus élevée que la vitesse de montée en température est faible et d'autre part que la température correspondant au maximum du pic augmente avec la vitesse de montée en température. Ceci peut être attribué, comme nous l'avons vu précédemment, au retard thermique engendré par l'accroissement de la vitesse de montée en température.
- une fois le maximum atteint sur les courbes, la vitesse de transformation diminue jusqu'à s'annuler. La réduction est d'autant plus importante que la vitesse de montée en température est faible. De plus, dans la zone à vitesse décroissante, nous remarquons un changement de la pente situé à une température respective de 278,3, 291,1, 304,6 et 317,5 °C. Ce changement de comportement du système réactionnel peut être attribué à deux phénomènes : la présence de deux réactions successives ou un changement de morphologie du réactif solide. Cependant, nous avons vu dans le chapitre 5 qu'aucun produit intermédiaire n'est formé au cours de la décomposition de la ferrihydrite en hématite. Par conséquent, nous pouvons rejeter la première hypothèse et envisager d'exploiter d'avantage la deuxième.

Quant à l'évolution de la vitesse de réaction en fonction du taux de conversion, la figure 6.7 montre que :

- la transformation subit d'abord une accélération très rapide pour des conversions inférieures à 0,18. La vitesse initiale de réaction est quasi-identique pour des vitesses de montée en température de 3, 5 et 10 °C.min⁻¹. Par contre, on observe une forte augmentation de celle-ci pour une vitesse de montée en température de 1 °C.min⁻¹. Ce phénomène peut être attribué à l'effet de la vitesse de montée en température (β) sur le retard thermique qui à son tour influence le temps d'induction de la réaction. En effet, la figure 6.8, concernant l'effet de la politique de chauffe de l'échantillon sur la cinétique de transformation de la poudre de nitrate de fer nonahydraté, montre que pour des températures supérieures à 130 °C, les résultats obtenus en thermobalance avec une vitesse de montée en température de 1 °C.min⁻¹ se confondent avec ceux obtenus dans le four à moufle avec le protocole 1 présenté dans le chapitre 5

(incréments d'1 h). Cependant, on note un fort écart entre les résultats lorsque la valeur de β passe de 1 à 5 °C.min⁻¹ dans la thermobalance.

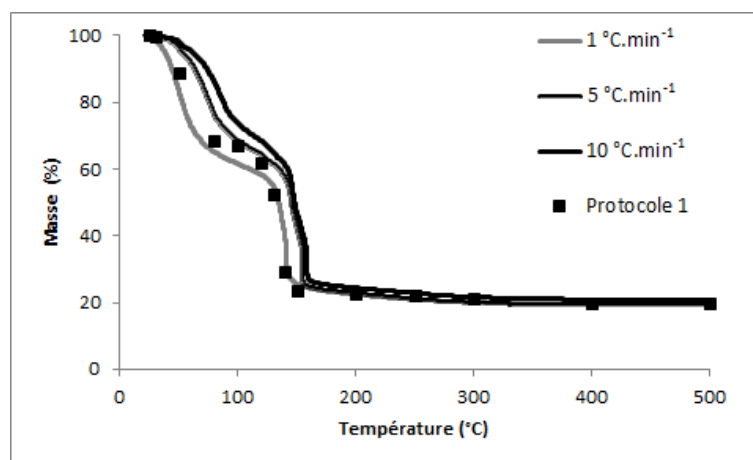


Figure 6.8 : Influence de la politique de chauffe sur la cinétique de transformation de la poudre de nitrate de fer nonahydraté (différentes vitesses de montée en température dans la thermobalance et protocole 1 dans le four à moufle).

- la vitesse de réaction augmente légèrement au-delà d'un taux de conversion de 0,18 pour atteindre un quasi-palier entre 0,25 et 0,45. La valeur du palier est plus importante pour une vitesse de montée en température de 1 °C.min⁻¹ que pour les autres vitesses de montée en température.
- la vitesse de réaction diminue pour des conversions supérieures à 0,45. Dans cette zone on distingue un très faible effet de la vitesse de montée en température et la présence d'un point d'inflexion à un taux de conversion de 0,65. Ce dernier correspond à des températures comprises entre 278,3 et 317,5 °C lorsque la valeur de β passe de 1 à 10 °C.min⁻¹. Ce point d'inflexion peut probablement être attribué aux transformations allotropiques de Fe₂O₃. Notons qu'elles se produisent, comme nous l'avons vu dans le chapitre 5, à des températures supérieures à 300 °C et sont accompagnées par une modification des paramètres morphologiques du produit (porosité interne). Ce changement de texture du solide, en modifiant les résistances à la diffusion interne des produits gazeux, peut augmenter la vitesse de réaction. En effet, les résultats présentés dans le chapitre 3, montrent que la transformation de la ferrihydrite en hématite est accompagnée par une augmentation de la porosité du solide de 0,1 à 0,15.

6.3. Modélisation cinétique de la décomposition de la ferrihydrite en hématite

En étudiant l'influence des conditions opératoires sur la cinétique de décomposition de la ferrihydrite en hématite, nous n'avons noté aucune influence du débit de l'air ou de la masse de l'échantillon sur la cinétique de cette réaction, ce qui indique que les transferts externes ne sont pas limitants. On peut alors admettre que cette réaction de décomposition est contrôlée par les processus qui se développent à l'intérieur de la particule. Par ailleurs, les analyses ont montré que l'augmentation de la vitesse de montée en température entraîne le déplacement de la réaction vers des températures plus élevées, ce qui peut être attribué à un accroissement de l'écart de température entre le four de la thermobalance et l'échantillon (retard thermique).

6.3.1. Etude bibliographique : modélisation cinétique de la décomposition

La modélisation de la cinétique d'une réaction hétérogène, en l'occurrence une réaction gaz-solide, a pour objectif d'obtenir l'expression de l'avancement de cette réaction en fonction du temps et des conditions opératoires.

La cinétique d'une réaction hétérogène gaz-solide du type :



met en jeu deux phénomènes qui sont la germination et la croissance. La germination est le processus de création, à partir de la phase initiale A, d'une petite étendue de la nouvelle phase B, appelée germes. Ces germes peuvent naître à la surface d'un grain ou dans le volume. La croissance est le processus de progression de la nouvelle phase. Les germes créés par la germination grossissent et viennent occuper tout le grain (Delmon, 1969, Soustelle, 2011). Les modèles cinétiques doivent alors intégrer la présence des deux processus de germination et croissance qui pilotent l'évolution des zones réactionnelles où se déroulent les différentes étapes mises en jeu lors de la transformation du solide.

Tous les modèles connus se classent en deux grandes catégories :

- celle des cas dit « limites », qui rassemble les réactions dont un des deux processus (la germination ou la croissance) peut être considéré comme instantané,
- celle des cas dit « complexes » où les deux phénomènes sont en compétition.

Nous avons remarqué dans le chapitre 3 que les particules de ferrihydrite sont poreuses : la porosité interne est de 0,1 et le volume total des pores est de $0,03 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Elles sont constituées d'agglomérats de grains élémentaires de ferrihydrite. En conséquence, dès que la température de l'échantillon dépasse une valeur limite de $200 \text{ }^\circ\text{C}$, la germination aléatoire de ces particules élémentaires conduit à leur transformation en hématite. Dans le cas où la croissance est instantanée, c'est-à-dire que l'étape limitante est le processus de germination, chaque fois qu'un germe apparaît sur un grain, celui-ci est immédiatement transformé en B. L'examen de la poudre en cours de réaction montre uniquement des grains intacts de A et des grains de B complètement achevés (figure 6.9). Dans ce cas, la vitesse d'avancement de la réaction peut être prédite en utilisant le modèle volumique uniforme sur une population de grains (Delmon, 1969, Soustelle, 2011).

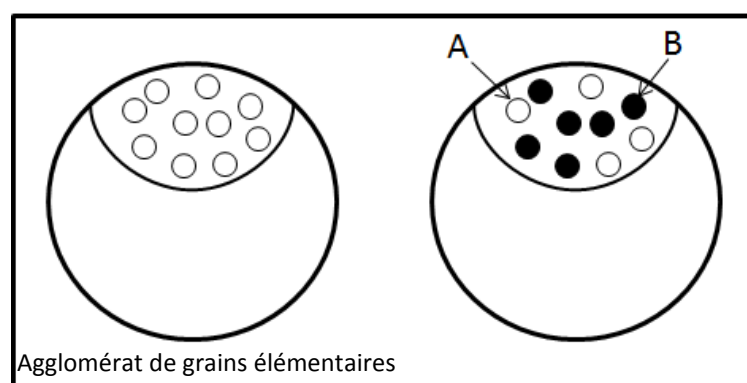


Figure 6.9 : Agglomérat de grains élémentaires lors d'une germination instantanée.

Par ailleurs, à partir de l'ensemble des constatations présentées précédemment nous pouvons supposer que les processus globaux qui se produisent au-delà d'un taux de conversion de 0,18 dépendent uniquement de la masse du solide non converti. Ainsi, la cinétique de transformation peut être probablement représentée par le modèle volumique uniforme. Nous allons uniquement présenter ci-après ce cas limite. Notons qu'un autre cas limite a été testé : le modèle du noyau rétrécissant, dont les prédictions sont très éloignées de nos résultats expérimentaux.

6.3.2. Modèle volumique uniforme : équations du modèle

Dans le cas du modèle volumique uniforme, la réaction se développe uniformément dans l'ensemble d'un agglomérat de grain. Ainsi, la vitesse de réaction par unité de volume d'un agglomérat de grain peut alors s'exprimer par :

$$r = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k * C_A \quad \text{Equation 6.6}$$

où V est le volume de l'agglomérat, N_A , le nombre de moles de réactif solide à un instant donné, k , la constante de vitesse de la réaction et C_A , la concentration instantanée du réactif solide.

En considérant que la constante de vitesse de réaction suit une loi de type Arrhenius en fonction de la température, on peut écrire :

$$k = k_0 * \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad \text{Equation 6.7}$$

où k_0 est le facteur de fréquence, T , la température en Kelvin, E_0 , l'énergie d'activation et R , la constante des gaz parfaits.

La concentration C_A s'exprime en fonction de la concentration initiale C_{A0} selon :

$$C_A = C_{A0}(1 - X) \quad \text{Equation 6.8}$$

De même, on a :

$$N_A = V C_{A0}(1 - X) \quad \text{Equation 6.9}$$

En combinant les équations 6.6, 6.7, 6.8 et 6.9, il vient :

$$\frac{dX}{dt} = k_0 * \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) * (1 - X) \quad \text{Equation 6.10}$$

Lorsque l'étude cinétique est réalisée dans les conditions isothermes (thermogravimétrie isotherme), l'intégration de l'équation 6.10 conduit à :

$$-\ln(1 - X) = k_0 * \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) t \quad \text{Equation 6.11}$$

Lorsque l'étude cinétique est réalisée par thermogravimétrie avec une vitesse de chauffe donnée, l'équation 6.10 peut se mettre sous la forme :

$$\frac{dX}{dT} = \frac{1}{\beta} * k_0 * \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) * (1 - X) \quad \text{Equation 6.12}$$

6.3.3. Méthodologie d'estimation des paramètres cinétiques

Afin d'effectuer une première approche de modélisation, à partir de l'équation 6.12, nous avons calculé la constante cinétique de la réaction, k , pour différentes températures :

$$k = \frac{\beta * \frac{dX}{dT}}{1 - X} \quad \text{Equation 6.13}$$

Nous avons porté sur la figure 6.10, l'évolution du logarithme de k en fonction de l'inverse de la température pour les différentes vitesses de montée en température.

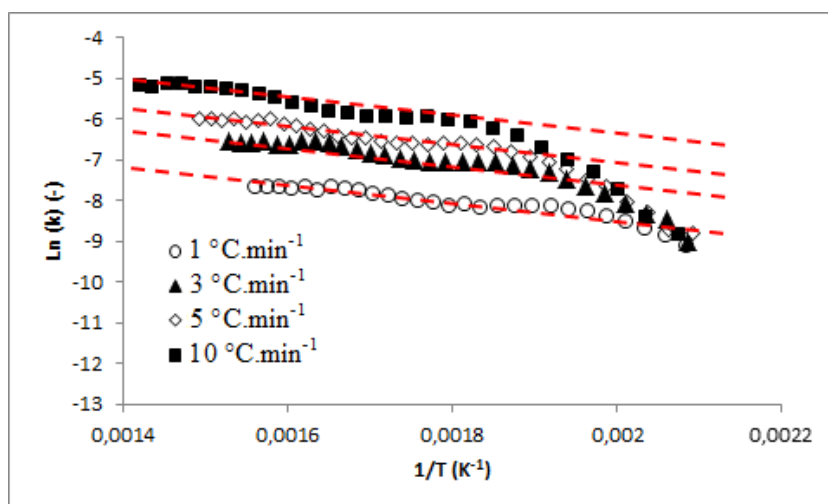


Figure 6.10 : $\text{Ln}(k)$ en fonction de $1/T$ pour les différentes vitesses de montée en température.

On constate que pour des taux de conversions supérieures à 0,18, correspondant à des températures supérieures à 224,6, 230,6, 242,7 et 251,5 °C pour les vitesses de montée en température respectives de 1, 3, 5 et 10 °C.min⁻¹, les résultats sont alignés sur des droites quasi-parallèles. Ces constatations montrent qu'au-delà d'un taux de conversion de 0,18, la cinétique peut être représentée par le modèle volumique uniforme. A partir de l'équation de ces droites nous avons estimé l'énergie d'activation, qui est de 18,6 kJ.mol⁻¹.

Notons que la valeur de cette énergie d'activation ainsi estimée est proche de celle obtenue par Vu et al. (2008) en étudiant la transformation en solution de la ferrihydrite en hématite : 16 kJ.mol⁻¹. Ces auteurs ainsi que Das et al. (2011) ont également noté que cette transformation, contrôlée par l'étape de germination, peut être représentée par le modèle

volumique uniforme.

De plus, à partir des équations des droites $\ln(k)$ en fonction de $1/T$, nous avons aussi calculé les facteurs de fréquence (k_0) pour les différentes vitesses de montée en température (β). Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau 6.3. Nous constatons que le facteur de fréquence augmente avec la vitesse de montée en température, il est multiplié par un facteur 7,9 en passant de 1 à 10 °C.min⁻¹.

β (°C.min ⁻¹)	k_0 (s ⁻¹)
1	0,018
3	0,050
5	0,077
10	0,143

Tableau 6.3 : Valeurs de facteur de fréquence obtenues pour différentes vitesses de montée en température.

Nous présentons sur la figure 6.11 l'évolution de ce facteur de fréquence en fonction de la vitesse de montée en température. Les différents points sont alignés et l'équation de la droite est :

$$k_0 = 0,0138 * \beta + 0,0065 \quad \text{Equation 6.14}$$

Dans cette équation, k_0 est en s⁻¹ et β en °C.min⁻¹.

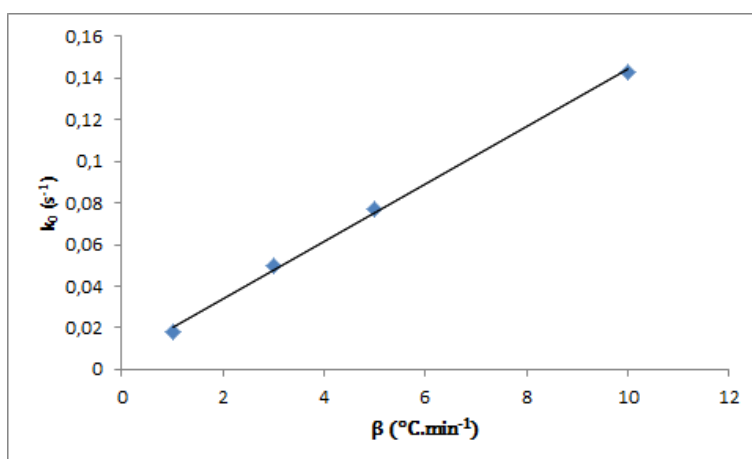


Figure 6.11 : Evolution du facteur de fréquence en fonction de la vitesse de montée en température.

Par ailleurs, précisons que nous avons identifié les paramètres cinétiques de l'essai obtenu avec $1\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ en programmant des algorithmes sur le logiciel Matlab. La méthodologie du calcul ainsi que les résultats obtenus sont présentés dans l'annexe 6.A. Les valeurs de l'énergie d'activation ainsi que du facteur de fréquence sont proches de celles déterminées précédemment. Elles sont respectivement de $17\text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$ et $0,011\text{ s}^{-1}$.

En conclusion, la faible énergie d'activation et le fort effet de la vitesse de montée en température sur le facteur de fréquence, nous laissent penser que les processus de transformation de la ferrihydrite en hématite sont complexes et qu'ils ne peuvent pas être modélisés par le cas limite retenu : le modèle volumique uniforme.

Pour une modélisation complète, on doit tenir compte de :

- l'effet du transfert thermique entre l'atmosphère de la thermobalance et l'échantillon solide pour décrire l'effet du retard thermique sur la cinétique. Ceci est très important pour des conversions inférieures à 0,18 où la cinétique est d'autant plus rapide que la vitesse de montée en température est faible,
- la diffusion de la vapeur générée de l'intérieur de l'agglomérat de grains élémentaires vers le milieu externe. En effet, la transformation de la ferrihydrite en hématite conduit à l'augmentation de la pression partielle de la vapeur d'eau dans un milieu de faible porosité (la porosité interne de la ferrihydrite produite à l'aide du procédé est de 0,1). Ce phénomène peut d'une part inhiber ou accélérer la réaction et d'autre part ajouter une résistance supplémentaire, c'est-à-dire la diffusion de la vapeur d'eau de l'intérieur du grain vers le milieu externe.

Giovanoli et Brüttsch (1975) ont effectué deux essais de transformation de la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) en maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dans des conditions isothermes, l'un en présence de vapeur d'eau (avec une pression de vapeur de $8,6 \cdot 10^4\text{ Pa}$) et l'autre sous vide. Ils ont montré que la réaction réalisée en présence de vapeur d'eau est accélérée par rapport à celle réalisée sous vide.

Ainsi, pour compléter ce travail il faudrait réaliser une étude systématique de l'influence de la vapeur d'eau sur la transformation de la ferrihydrite en hématite et tenir compte des processus de diffusion de cette vapeur dans le solide poreux tout en prenant en considération le changement de sa structure.

6.3.4. Application de la loi cinétique au procédé

Dans le but de prédire le temps nécessaire pour la transformation de la ferrihydrite en hématite dans le réacteur de calcination du procédé à lit fluidisé, nous avons réalisé des simulations en exploitant les paramètres cinétiques définis précédemment (k_0 et E_0).

Rappelons tout d'abord que la température du gaz à l'entrée du réacteur de calcination est égale à 200 °C. Quant à la température de réaction fixée (490 °C), elle est mesurée dans le courant gazeux sortant de ce réacteur. Or, compte tenu du fait qu'aucune mesure de température n'est effectuée entre l'entrée et la sortie du calcinateur, il n'est pas possible de savoir à partir de quelle longueur de l'appareil la mise en régime thermique est atteinte, ni comment évolue la température entre l'entrée du calcinateur et cette longueur. C'est pourquoi nous avons considéré quatre cas de figure, en supposant que la température maximale est atteinte juste à la sortie du réacteur, ainsi qu'après trois quarts, la moitié et un quart de la longueur totale, celle-ci étant de 1,7 m. Or ceci aura un effet sur la vitesse de montée en température, c'est-à-dire sur la vitesse de conversion. Le temps de séjour géométrique, t_s , des particules dans la zone de mise en régime thermique ainsi que la vitesse de montée en température ont été calculées pour chacun des quatre cas. Ce temps de séjour a été évalué en considérant que les particules ont la même vitesse que celle du gaz. De plus, la présence des chicanes à l'intérieur du four n'a pas été prise en compte dans le calcul. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 6.4. Précisons que la valeur du temps de séjour géométrique calculée pour la longueur L correspond au temps de séjour des particules dans l'ensemble du four de calcination. Il est de 0,92 seconde.

En outre, en nous basant sur l'équation 6.14, nous avons calculé les valeurs du facteur de fréquence correspondantes, qui sont également reportées dans le tableau 6.4. A partir de ces résultats, nous avons calculé le taux de conversion.

Longueur du four	$\frac{1}{4}*L$	$\frac{1}{2}*L$	$\frac{3}{4}*L$	L
t_s (s)	0,23	0,46	0,69	0,92
β (°C.s ⁻¹)	1255,6	627,8	418,5	313,9
k_0 (s ⁻¹)	1039,6	519,8	346,5	259,9

Tableau 6.4 : Temps de séjour, vitesse de montée en température et facteur de fréquence estimés pour la transformation de ferrihydrite dans le four de calcination.

Pour cela, dans un premier temps, afin de calculer la constante cinétique, k , nous avons pris comme température une valeur moyenne des températures d'entrée (200 °C) et de sortie (490 °C) du calcinateur, soit 345 °C. Cette température est un peu supérieure à la température de la transformation de la ferrihydrite en hématite amorphe déterminée dans le chapitre 5 (300 °C). L'évolution temporelle du taux de conversion est tracée sur la figure 6.12. Cette figure montre que la réaction est plus lente si la longueur de mise en régime thermique augmente car la vitesse de montée en température est alors plus faible. De plus, nous présentons dans le tableau 6.5 l'influence de la longueur de mise en régime thermique sur le temps nécessaire pour atteindre un taux de conversion de 0,95. Nous pouvons remarquer que ce temps est très court et qu'il augmente légèrement avec l'augmentation de la longueur des zones du four.

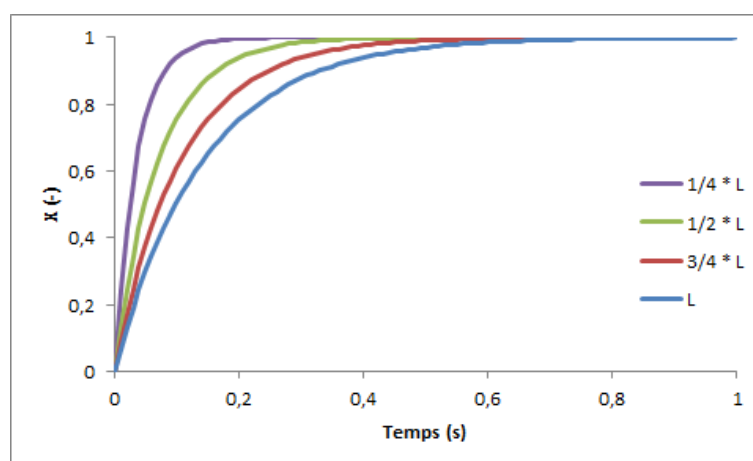


Figure 6.12 : Evolution du taux de conversion pour une température moyenne de 345 °C – influence de la longueur de mise en régime thermique – simulations isothermes.

Longueur	$\frac{1}{4} * L$	$\frac{1}{2} * L$	$\frac{3}{4} * L$	L
$t_{0,95}$ (s)	0,11	0,21	0,32	0,43

Tableau 6.5 : Temps nécessaire pour atteindre un taux de conversion de 0,95 – simulations isothermes.

Dans un deuxième temps, pour calculer la constante cinétique k , nous avons considéré que la température augmente linéairement avec la longueur de la zone de mise en régime thermique, cette température étant égale à 200 °C au début de la zone et à 490 °C à la fin de la zone. Autrement dit l'évolution de la température dépend de la vitesse de montée en température. Les résultats de ces simulations non-isothermes sont représentés sur la figure 6.13. De plus, nous rassemblons dans le tableau 6.6 le temps de réaction correspondant à un

taux de conversion de 0,95 pour les différentes longueurs de mise en régime thermique. Sur la figure 6.13-(a), nous constatons que les courbes sont superposées et que la réaction est complète vers 374 °C quelle que soit la politique de chauffe retenue. Par ailleurs, l'observation de la figure 6.13-(b) ainsi que du tableau 6.6 montre que le temps nécessaire pour atteindre un taux de conversion de 0,95 augmente de 0,11 à 0,44 secondes lorsque la longueur de la zone de mise en régime thermique augmente.

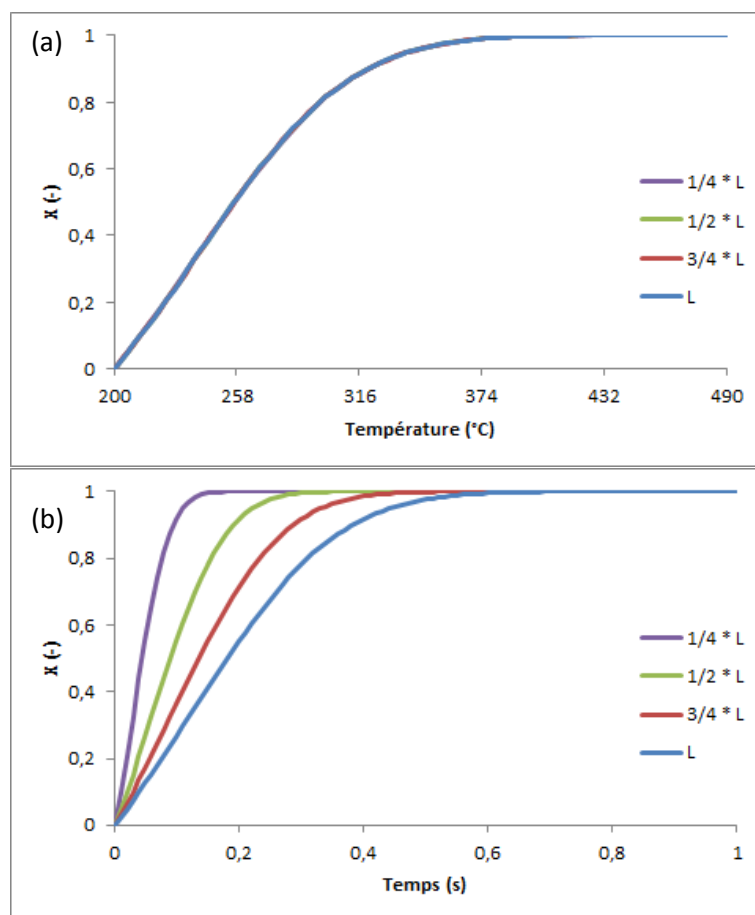


Figure 6.13 : Evolution du taux de conversion dans le four de calcination en fonction de la température (a) et en fonction du temps (b) – simulations non-isothermes.

Longueur du four	$1/4 * L$	$1/2 * L$	$3/4 * L$	L
$t_{0,95}$ (s)	0,11	0,22	0,33	0,44

Tableau 6.6 : Temps nécessaire pour atteindre un taux de conversion de 0,95 – simulations non-isothermes.

Enfin, si on compare les résultats des simulations isothermes et non-isothermes, on constate d'après les figures 6.12 et 6.13 que le taux de conversion augmente plus rapidement dans les premiers instants pour la simulation isotherme que pour la simulation non isotherme,

car la température au début du réacteur de calcination est surestimée dans le premier cas. Ceci est compensé par la suite, lorsque la température pour la simulation non-isotherme devient supérieure à 345 °C, ce qui conduit à des temps comparables pour atteindre un taux de conversion de 0,95 (tableaux 6.5 et 6.6).

6.4. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude cinétique de la transformation de la ferrihydrite en hématite, qui est l'étape limitante qui a lieu dans le réacteur de calcination du procédé à lit fluidisé. Cette étude a été réalisée à l'aide d'une thermobalance.

Dans un premier temps, nous avons exposé les différents modèles cinétiques utilisés pour représenter la transformation des oxyhydroxydes de fer en hématite. Nous avons constaté que les modèles les plus courants sont le modèle du noyau rétrécissant, le modèle d'Avrami-Erofeev et le modèle volumique uniforme.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'influence de la vitesse de l'air et de la masse de l'échantillon sur la conversion de la ferrihydrite. Dans les conditions opératoires choisies, les résultats de l'étude cinétique de transformation de la ferrihydrite en thermobalance permettent de conclure que les transferts externes ne sont pas limitants. Ainsi, nous avons pu admettre que cette transformation est contrôlée par les processus qui se développent à l'intérieur de la particule. Ensuite, nous avons réalisé une étude portant sur l'influence de la vitesse de montée en température sur la transformation de la ferrihydrite en hématite. Cette étude a montré qu'une augmentation de la vitesse de montée en température engendre un retard thermique de cette transformation, mais ne modifie pas le comportement du système réactionnel.

Finalement, pour modéliser la cinétique de transformation de la ferrihydrite en hématite, nous avons testé un cas limite de la modélisation cinétique d'une réaction hétérogène pour lequel la germination peut être considérée comme l'étape limitante : le modèle volumique uniforme. Nous avons conclu que pour les différentes vitesses de montée en température, l'énergie d'activation est constante. Elle est de l'ordre de 18,6 kJ.mol⁻¹. Cependant, nous avons remarqué un fort effet de cette vitesse sur le facteur de fréquence. Ces résultats nous ont permis d'envisager que les processus de transformation de la ferrihydrite en hématite sont complexes et qu'ils ne peuvent pas être parfaitement modélisés par le cas limite

retenu. Par ailleurs, nous avons exploité les paramètres cinétiques obtenus pour prédire le temps de la réaction dans le réacteur de calcination. Nous avons montré qu'il faut moins d'une demi-seconde pour atteindre un taux de conversion de 0,95.

Conclusion générale et perspectives

La production de nanoparticules d'hématite a été mise en œuvre dans un procédé compact fonctionnant en voie sèche, combinant une étape de génération des particules dans un réacteur à lit fluidisé de billes de verre et une étape de calcination dans un réacteur à lit transporté. L'opération a été réalisée à partir d'un précurseur constitué d'une solution de nitrate de fer nonahydraté.

L'objectif du travail est de comprendre les processus de formation des nanoparticules et d'étudier l'influence des paramètres liés au procédé sur les propriétés de celles-ci. Au terme de cette étude, certaines conclusions ont été dégagées et des perspectives de poursuite de ce travail peuvent être envisagées.

L'analyse bibliographique effectuée sur les propriétés des oxydes de fer et sur les méthodes de synthèse de particules d'oxyde de fer de type hématite a révélé les conclusions suivantes :

- les oxydes de fer possèdent différentes propriétés magnétiques, électriques et optiques très intéressantes qui leur confèrent un intérêt grandissant dans des domaines d'applications très diversifiés. Ces propriétés sont améliorées lorsque le matériau est utilisé sous forme de particules de taille nanométrique ;
- les méthodes conventionnelles de synthèse de micro et nanoparticules d'hématite mettent généralement en jeu plusieurs étapes et ne permettent pas de contrôler les propriétés des particules formées.

Par ailleurs, des études antérieures réalisées à l'aide du procédé à lit fluidisé ont montré que celui-ci offre la possibilité d'obtenir en peu d'étapes des particules d'oxyde métallique de taille inférieure au micromètre et de distribution de taille resserrée.

Notre étude expérimentale a été réalisée non seulement à l'aide de ce procédé, mais aussi par le biais d'analyses en thermobalance. Les particules formées ont été caractérisées par différentes techniques (granulométrie laser, microscopie électronique à balayage, mesure de la masse volumique réelle, mesure de la surface spécifique et de la taille des pores, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, spectroscopie Raman, diffraction de rayons X et analyse dispersive en énergie).

Un premier essai réalisé à l'aide du procédé à lit fluidisé a permis d'identifier les particules sortant de l'installation et du réacteur de génération des particules. Les propriétés

de ces particules ont été comparées à celles présentées dans la bibliographie ou à celles de produits disponibles dans le commerce. A partir de cette étude nous avons effectué les constatations suivantes :

- le produit sortant du procédé est un oxyde de fer appelé hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Les particules produites sont constituées de petits agglomérats de grains élémentaires de quelques dizaines de nanomètres. Leur distribution granulométrique est resserrée et monomodale. Au contraire, les particules de l'hématite commerciale choisie comme référence se présentent sous la forme de gros agglomérats dont la distribution de taille est très large et multimodale. Par ailleurs, la surface spécifique et la masse volumique réelle des deux produits sont comparables, tandis que la porosité des particules issues du procédé est bien inférieure à celle de la poudre commerciale.
- le produit synthétisé lors de la génération des particules dans le réacteur à lit fluidisé est un oxyhydroxyde de fer appelé ferrihydrite 2-line. Ce produit intermédiaire formé autour des billes constituant le lit fluidisé se présente sous deux formes : d'une part des particules nanométriques qui se détachent de la surface des billes de verre pour être entraînées vers le four de calcination où elles sont transformées en hématite, et d'autre part un film solide qui enrobe les billes et qui, sous l'effet des fortes contraintes exercées par le mouvement du lit fluidisé, se fragmente pour générer des particules de taille micronique qui sont retenues par le cyclone placé en aval du réacteur à lit fluidisé.
- les particules d'hématite de taille nanométrique peuvent être produites à l'aide du procédé à lit fluidisé selon l'enchaînement suivant : le nitrate de fer nonahydraté est décomposé en ferrihydrite qui est par la suite transformée en hématite. Notons qu'il n'existe pas de formule unique de la ferrihydrite et que les propositions de formules relatées dans la littérature sont nombreuses et diversifiées.

Nous avons ensuite étudié l'influence des températures de génération du solide et de calcination, ainsi que des débits de l'air de fluidisation et de la solution sur les propriétés du produit sortant du réacteur de génération du solide ainsi que de celui sortant du procédé. De ces essais nous avons tiré les conclusions suivantes :

- l'augmentation du débit de la solution n'a pas d'effet sur la composition chimique du produit intermédiaire sortant de l'étape de génération (la ferrihydrite) et du produit

final (l'hématite). Par contre, elle conduit à un accroissement de la taille des particules de ces deux derniers produits en raison d'une diminution de la vitesse de séchage.

- une modification du débit de l'air de fluidisation n'impacte pas la composition chimique du produit sortant de l'étape de génération du solide, alors qu'au-delà de $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ la calcination du produit intermédiaire est inachevée en raison d'un temps de séjour raccourci dans le réacteur à lit transporté. De plus, l'augmentation de ce paramètre, en induisant un meilleur séchage de la solution et un meilleur brassage du média support dans le lit fluidisé, permet de réduire la taille des particules des produits intermédiaire et final.
- une température de génération du solide inférieure à 200°C ne permet pas de former de la ferrihydrite dans le lit fluidisé, ce qui empêche de produire de l'hématite pure à la sortie du procédé. En outre, une augmentation de cette température conduit à une diminution de la taille des plus gros fragments formés dans le lit fluidisé. La taille des particules du produit final évolue dans le même sens si le cyclone est court-circuité, tandis qu'elle varie peu si le cyclone fonctionne car celui-ci arrête les fragments de taille supérieure à $10 \mu\text{m}$.
- une température de calcination de 450°C ne permet pas d'obtenir une décomposition complète de la ferrihydrite en hématite. Il faut que la température en sortie du four de calcination soit d'au moins 490°C pour que la transformation soit achevée. Par contre, une température supérieure n'a aucune influence sur la composition chimique de l'hématite produite. Quant à la granulométrie des particules, elle n'est pas affectée par une modification de ce paramètre.

En conséquence, cette étude nous a permis de fixer les conditions qui favorisent la qualité des particules, autrement dit, celles qui permettent d'obtenir des nanoparticules d'hématite individualisées ou peu agglomérées, présentant une cristallinité élevée.

Une fois la ferrihydrite et l'hématite identifiées, nous avons étudié les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de leur formation. A cet effet, nous avons tout d'abord caractérisé ceux relatifs à la décomposition de la poudre et de la solution de nitrate de fer nonahydraté en thermobalance et dans un four à moufle, en couplant les résultats des pertes de masse à des analyses par spectroscopie infrarouge, diffraction de rayons X et spectroscopie Raman. De plus, une étude à l'aide d'une veine de séchage a été effectuée afin de mieux caractériser les

phénomènes se déroulant aux basses températures. Finalement, nous avons proposé un mécanisme réactionnel mis en jeu dans le procédé à lit fluidisé.

Les différentes méthodes d'investigation (thermobalance, four à moufle et veine de séchage) nous ont permis de définir un mécanisme réactionnel de décomposition de la poudre s'opérant en trois phases de transformation. La première phase est accompagnée par la perte progressive de sept molécules d'eau de constitution jusqu'à la formation du nitrate de fer dihydraté. Nous éliminons, tout d'abord, deux molécules qui se comportent comme de l'eau libre en raison de leur faible énergie de liaison avec le produit. Les molécules d'eau de constitution restantes, présentant de fortes énergies de liaison avec le solide, sont ensuite éliminées à raison de deux puis de trois molécules. La deuxième phase, se déroulant sur une plage de température étroite, correspond à la transformation du nitrate de fer dihydraté en ferrihydrite. Nous avons relevé trois étapes dans cette phase de transformation. La première ainsi que la deuxième sont accompagnées par la perte respective d'une molécule et d'une demi-molécule d'acide nitrique. En ce qui concerne la dernière étape de cette phase, elle est attribuée à l'élimination de nitrate. Cependant, nous n'avons pas pu développer la manière selon laquelle ce dernier constituant est éliminé, compte tenu du fait que la ferrihydrite n'a pas de formule chimique bien établie. Finalement, l'eau de déshydroxylation et le nitrate résiduel sont éliminés au cours d'une dernière phase, moins rapide que les autres. Cette phase est divisée en deux étapes. En effet, la ferrihydrite est tout d'abord transformée en hématite amorphe, qui est à son tour transformée en hématite cristallisée.

Concernant le mécanisme de décomposition de la solution de nitrate de fer nonahydraté, nous avons remarqué qu'il est également dissocié en trois phases. Au cours de la première phase, la solution perd tout d'abord l'eau ajoutée et deux molécules d'eau de constitution, puis cinq molécules d'eau de constitution pour former du nitrate de fer dihydraté. Les mécanismes réactionnels associés à la deuxième et à la troisième phase de décomposition de la solution sont similaires à ceux de la poudre.

L'ensemble de ces résultats nous a permis de mieux comprendre le mécanisme des réactions mises en jeu dans le procédé à lit fluidisé : élimination de l'eau ajoutée et de sept molécules d'eau de constitution ainsi que formation de ferrihydrite dans le réacteur à lit fluidisé, et enfin conversion du produit intermédiaire en hématite dans le réacteur de calcination. Néanmoins, alors que les différentes phases se déroulent progressivement avec la montée en température dans la thermobalance et dans le four à moufle, nous avons envisagé

que les phénomènes sont pratiquement instantanés dans le réacteur de génération du solide comme dans celui de calcination, en raison d'une vitesse très élevée de montée en température dans ces deux appareils.

Enfin, nous avons présenté une étude cinétique de la transformation de la ferrihydrite en hématite, étape la moins rapide se déroulant dans le réacteur de calcination du procédé. Cette étude a été réalisée à l'aide d'une thermobalance. Tout d'abord, nous avons étudié l'influence de la vitesse de l'air et de la masse de l'échantillon sur la conversion de la ferrihydrite, ce qui nous a permis de montrer que les transferts externes ne sont pas limitants dans les conditions opératoires choisies et que la transformation de la ferrihydrite en hématite est contrôlée par les processus qui se développent à l'intérieur de la particule. Nous avons ensuite constaté qu'une augmentation de la vitesse de montée en température engendre un retard thermique de cette transformation, mais ne modifie pas le comportement du système réactionnel. Finalement, une première approche de modélisation de la cinétique de la réaction a été effectuée en considérant que celle-ci est contrôlée par le processus de nucléation et nous avons appliqué le modèle volumique uniforme. L'énergie d'activation a été évaluée à $18,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et nous avons constaté que le facteur de fréquence augmente avec la vitesse de montée en température. Les résultats de cette modélisation ont permis de conclure que le modèle choisi n'est pas parfaitement adapté car les processus de transformation de la ferrihydrite en hématite sont plus complexes que ceux retenus dans le modèle volumique uniforme. Nous avons néanmoins utilisé les paramètres cinétiques obtenus pour déterminer le temps nécessaire pour effectuer la réaction dans le réacteur de calcination, qui a été estimé à moins d'une demi-seconde.

Cette étude sur la production d'oxyde de fer est l'une des premières menées à l'aide du procédé couplant le réacteur à lit fluidisé pour la génération de nanoparticules et le réacteur à lit transporté pour leur calcination. Elle a permis d'acquérir de nombreuses informations sur les propriétés des produits formés, les mécanismes réactionnels et la cinétique de formation de l'hématite. Néanmoins, beaucoup de travail mériterait d'y être encore consacré en raison de la complexité et de la simultanéité des phénomènes physiques et chimiques qui ont lieu.

Dans l'objectif de compléter ce travail, on peut envisager des études à plusieurs niveaux. Au niveau du procédé, les perspectives sont les suivantes :

- réaliser une étude systématique concernant l'influence de la vitesse du gaz

de fluidisation sur les propriétés des produits obtenus ;

- instrumenter le réacteur à lit transporté pour établir le profil de température à la paroi et dans le fluide le long du réacteur. Ces renseignements permettraient de calculer le flux réellement transmis à la suspension gaz – solide et de mieux prédire la longueur de la mise en régime thermique. Ces données sont importantes pour l'estimation de la vitesse de montée en température ;
- étudier la distribution du temps de séjour de la suspension gaz – solide dans le réacteur à lit transporté et analyser l'impact de la présence des chicanes sur cette distribution de temps de séjour ;
- vérifier si les conclusions tirées de cette étude sont valables pour d'autres types de précurseurs de sels métalliques ;
- s'orienter vers un média de nature hydrophobe pour constituer le lit fluidisé afin de mieux comprendre les interactions soluté – substrat sur les propriétés des particules formées et limiter l'épaisseur du film solide déposé sur le support, qui conduit à la formation de particules dont la taille n'est pas nanométrique.

Sur le plan cinétique, on peut envisager de réaliser l'étude de la décomposition de la ferrihydrite en hématite dans un réacteur à lit fluidisé. Pour ce faire, une faible quantité de ferrihydrite pourrait être introduite brutalement dans un lit fluidisé de média maintenu à une température supérieure à 300 °C. Dans cette installation, la vitesse du gaz de fluidisation serait prise supérieure à la vitesse terminale de chute libre des particules réactives, de sorte que celles-ci seraient immédiatement entraînées par le courant gazeux vers la sortie du réacteur et récupérées à l'aide d'un filtre ou d'un cyclone pour être analysées dans le but d'étudier l'influence des paramètres opératoires sur les propriétés du produit récupéré. Il conviendrait en particulier de caractériser l'effet de la nature du gaz de fluidisation (azote, mélange azote – eau) sur la qualité du produit solide.

Enfin, concernant le mécanisme réactionnel, il serait intéressant de suivre l'évolution de la composition des gaz formés au cours de la transformation du nitrate de fer dihydraté en ferrihydrite et de se rapprocher de spécialistes dans le domaine des matériaux et de la caractérisation du solide, afin d'identifier la formule de la ferrihydrite et ainsi de caractériser précisément les dernières étapes réactionnelles du mécanisme

Références bibliographiques

- Abdulkadir, I., Aliyu, A. B., 2013, Some wet routes for synthesis of hematite nanostructures, *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 7(3): 114-121.
- Abdus-Salam, N., M'civer, F. A., 2012, Synthesis, characterization and application of 2-line and 6-line ferrihydrite to Pb (II) removal from aqueous solution, *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 16(4): 327-336.
- Ahmmad, B., Leonard, K., Islam, M. S., Kurawaki, J., Muruganandham, M., Ohkubo, T., Kuroda, Y., 2013, Green synthesis of mesoporous hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles and their photocatalytic activity, *Advanced Powder Technology*, 24(1): 160-167.
- Akhbarizadeh, R., Shayestefar, M. R., Darezereshki, E., 2014, Competitive removal of metals from wastewater by maghemite nanoparticles: a comparison between simulated wastewater and AMD, *Mine Water and the Environment*, 33(1): 89-96.
- Al-Gaashani, R., Radiman, S., Tabet, N., Daud, A. R., 2013, Rapid synthesis and optical properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanostructures using a simple thermal decomposition method, *Journal of Alloys and Compounds*, 550: 395-401.
- Al-Saad, K. A., Amr, M. A., Hadi, D. T., Arar, R. S., AL-Sulaiti, M. M., Abdulmalik, T. A., Alsahamary, N. M., Kwak, J. C., 2012, Iron oxide nanoparticles: applicability for heavy metal removal from contaminated water, *Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications*, 45(2): 335-346.
- Andrade, A. L., Souza, D. M., Pereira, M. C., Fabris, J. D., Domingues, R. Z., 2009, Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles coated with silica through a sol-gel approach, *Cerâmica*, 55(336): 420-424.
- Atabaev, T. S., 2015, Facile hydrothermal synthesis of flower-like hematite microstructure with high photocatalytic properties, *Journal of Advanced Ceramics*, 4(1): 61-64.
- Bagheri, S., Chandrappa, K. G., Hamid, S. B. A., 2013, Generation of hematite nanoparticles via sol-gel method, *Research Journal of Chemical Sciences*, 3(7): 62-68.

Bellot-Gurlet, L., Neff, D., Reguer, S., Monnier, J., Saheb, M., Dillmann, P., 2009, Raman studies of corrosion layers formed on archaeological irons in various media, *Journal of Nano Research*, 8: 147-156.

Benali, M., 2006, Prédiction des interactions substrat/liant lors de la granulation : étude expérimentale dans un mélangeur à fort taux de cisaillement - Approches thermodynamiques par simulation moléculaire, Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique, Toulouse.

Bharathi, S., Nataraj, D., Mangalaraj, D., Masuda, Y., Senthil, K., Yong, K., 2010, Highly mesoporous α -Fe₂O₃ nanostructures: preparation, characterization and improved photocatalytic performance towards rhodamine B (RhB), *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(1): 015501-015509.

Bødker, F., Hansen, M. F., Koch, C. B., Lefmann, K., Mørup, S., 2000, Magnetic properties of hematite nanoparticles, *Physical Review B*, 61(10): 6826-6838.

Bonnemain, B., 1998, Superparamagnetic agents in magnetic resonance imaging: physicochemical characteristics and clinical applications a review, *Journal of Drug Targeting*, 6(3): 167-174.

Buzea, C., Pacheco-Blandino, I. I., Robbie, K., 2007, Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity, *Biointerphases*, 2(4): MR17-MR172.

Cabañas, M. V., Vallet-Regí, M., Labeau, M., González-Calbet, J. M., 1993, Spherical iron oxide particles synthesized by an aerosol technique, *Journal of Materials Research*, 8(10): 2694-2701.

Campbell, A. S., Schwertmann, U., Campbell, P. A., 1997, Formation of cubic phases on heating ferrihydrite, *Clay Minerals*, 32(4): 615-622.

Cao, G. Z., Wang, Y., 2011, Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties, and applications, Second Edition, World Scientific Publishing, Singapore.

Cao, Y., Luo, H., Jia, D., 2013, Low-heating solid-state synthesis and excellent gas-sensing properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176: 618-624.

- Cardillo, D., Tehei, M., Lerch, M., Corde, S., Rosenfeld, A., Konstantinov, K., 2014, Highly porous hematite nanorods prepared via direct spray precipitation method, *Materials Letters*, 117: 279-282.
- Carlson, L., Schwertmann, U., 1980, Natural occurrence of feroxyhite (δ' -FeOOH), *Clays and Clay Minerals*, 28(4): 272-280.
- Chaudhari, N. K., Kim, M.-S., Bae, T.-S., Yu, J.-S., 2013, Hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles on vulcan carbon as an ultrahigh capacity anode material in lithium ion battery, *Electrochimica Acta*, 114: 60-67.
- Chen, L., Xu, H., Li, L., Wu, F., Yang, J., Qian, Y., 2014, A comparative study of lithium-storage performances of hematite: nanotubes vs nanorods, *Journal of Power Sources*, 245: 429-435.
- Chen, Y. H., Lin, C. C., 2014, Effect of nano-hematite morphology on photocatalytic activity, *Physics and Chemistry of Minerals*, 41(10): 727-736.
- Chérif, R., 1994, Contribution à l'étude de l'enrobage des particules solides en lit fluidisé, Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique, Toulouse.
- Chin, S. M., Suriati. S., Jeefferie Abdul Razak, 2014, Synthesis and characterization of hematite nanoparticles as active photocatalyst for water splitting application, *Key Engineering Materials*, 594-595: 73-77.
- Chirita, M., Grozescu, I., 2009, Fe₂O₃ - nanoparticles, physical properties and their photochemical and photoelectrochemical applications, *Chemica Bulletin*, 54(68): 1-8.
- Chowdhury, S. R., Yanful, E. K., 2010, Arsenic and chromium removal by mixed magnetite–maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal, *Journal of Environmental Management*, 91(11): 2238-2247.
- Cornell, R. M., Schwertmann, U., 2003, The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses, Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Cudennec, Y., Lecerf, A., 2005, Topotactic transformations of goethite and lepidocrocite into hematite and maghemite, *Solid State Sciences*, 7(5): 520-529.

Cui, H., Liu, Y., Ren, W., 2013, Structure switch between α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ during the large scale and low temperature sol-gel synthesis of nearly monodispersed iron oxide nanoparticles, *Advanced Powder Technology*, 24(1): 93-97.

Cui, X., Liu, T., Zhang, Z., Wang, L., Zuo, S., Zhu, W., 2014, Hematite nanorods with tunable porous structure: facile hydrothermal-calcination route synthesis, optical and photocatalytic properties, *Powder Technology*, 266: 113-119.

Cuong, N. D., Hoa, T. T., Khieu, D. Q., Hoa, N. D., Hieu, N. V., 2012, Gas sensor based on nanoporous hematite nanoparticles: effect of synthesis pathways on morphology and gas sensing properties, *Current Applied Physics*, 12(5): 1355-1360.

Cuong, N. D., Hoa, N. D., Hoa, T. T., Khieu, D. Q., Quang, D. T., Quang, V. V., Hieu, N. V., 2014, Nanoporous hematite nanoparticles: synthesis and applications for benzylation of benzene and aromatic compounds, *Journal of Alloys and Compounds*, 582: 83-87.

Cuong, N. D., Khieu, D. Q., Hoa, T. T., Quang, D. T., Viet, P. H., Lam, T. D., Hoa, N. D., Hieu, N. V., 2015, Facile synthesis of α -Fe₂O₃ nanoparticles for high-performance CO gas sensor, *Materials Research Bulletin*, 68: 302-307.

Darezeshki, E., 2011, One-step synthesis of hematite (α -Fe₂O₃) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite, *Materials Letters*, 65(4): 642-645.

Darlington, T. K., Neigh, A. M., Spencer, M. T., Nguyen, O. T., Oldenburg, S. J., 2009, Nanoparticle characteristics affecting environmental fate and transport through soil, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28(6): 1191-1199.

Das, S., Hendry, M. J., Essilfie-Dughan, J., 2011, Transformation of two-line ferrihydrite to goethite and hematite as a function of pH and temperature, *Environmental Science & Technology*, 45(1): 268-275.

Dave, P. N., Chopda, L. V., 2014, Application of iron oxide nanomaterials for the removal of heavy metals, *Journal of Nanotechnology*, 2014 : 398569-398582.

Delmon, B., 1969, Introduction à la cinétique hétérogène, Editions Technip, Paris.

- Dengxin, L., Guolong, G., Fanling, M., Chong, J., 2008, Preparation of nano-iron oxide red pigment powders by use of cyanided tailings, *Journal of Hazardous Materials*, 155(1-2): 369-377.
- Di Marco, M., Sadun, C., Port, M., Guilbert, I., Couvreur, P., Dubernet, C., 2007, Physicochemical characterization of ultrasmall superparamagnetic iron oxide particles (USPIO) for biomedical application as MRI contrast agents, *International Journal of Nanomedicine*, 2(4): 609-622.
- Diamandescu, L., Mihăilă-Tărăbășanu, D., Calogero, S., Popescu-Pogrion, N., Feder, M., 1997, Mechanism and reaction kinetics in the solid phase transformation $\alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ studied by Mössbauer spectroscopy, *Solid States Ionics*, 101-103 (Part 1): 591-596.
- Dong, Q., Kumada, N., Yonesaki, Y., Takei, T., Kinomura, N., Wang, D., 2010, Template-free hydrothermal synthesis of hollow hematite microspheres, *Journal of Materials Science*, 45(20): 5685-5691.
- Du Trémolet de Lacheisserie, E., 2000, *Magnétisme. I. 1. Fondements*, EDP Sciences, Les Ulis.
- Eggleton, R. A., Fitzpatrick, R. W., 1988, New data and a revised structural model for ferrihydrite, *Clays and Clay Minerals*, 36(2): 111-124.
- Elmasry, M. A. A., Gaber, A., Khater, E. M. H., 1998, Thermal decomposition of Ni(II) and Fe(III) nitrates and their mixture, *Journal of Thermal Analysis*, 52: 489-495.
- Erri, P., Pranda, P., Varma, A., 2004, Oxidizer-fuel interactions in aqueous combustion synthesis. 1. iron (III) nitrate-model fuels, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 43: 3092-3096.
- Fan, H., Song, B., Li, Q., 2006, Thermal behavior of goethite during transformation to hematite, *Materials Chemistry and Physics*, 98(1): 148-153.
- Fei, X., Shao, Z., Chen, X., 2013, Hematite nanostructures synthesized by a silk fibroin-assisted hydrothermal method, *Journal of Materials Chemistry B*, 1(2): 213-220.

- Filip, J., Zboril, R., Schneeweiss, O., Zeman, J., Cernik, M., Kvapil, P., Otyepka, M., 2007, Environmental applications of chemically pure natural ferrihydrite, *Environmental Science & Technology*, 41(12): 4367-4374.
- Fouda, M. F. R., El-Kholy, M. B., Moustafa, S. A., Hussien, A. I., Wahba, M. A., El-Shahat, M. F., 2012, Synthesis and characterization of nanosized Fe₂O₃ pigments, *International Journal of Inorganic Chemistry*, ID989281 (9p).
- Fukuda, M., 1999, *Optical semiconductor devices*, John Wiley & Sons. Inc., New York.
- Fuller, C. C., Davis, J. A., Waychunas, G. A., 1993, Surface chemistry of ferrihydrite: part 2. kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(10): 2271-2282.
- Gadalla, A. M., Yu, H.-F., 1990, Thermal decomposition of Fe(III) nitrate and its aerosol, *Journal of Materials Research*, 5(6): 1233-1236.
- Gerl, M., Issi, J.-P., 1997, *Traité des matériaux. 8. physique des matériaux*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.
- Giovanoli, R., Brüttsch, R., 1975, Kinetics and mechanism of the dehydration of γ -FeOOH, *Thermochimica Acta*, 13(1): 15-36.
- Gou, X., Wang, G., Park, J., Liu, H., Yang, J., 2008, Monodisperse hematite porous nanospheres: synthesis, characterization, and applications for gas sensors, *Nanotechnology*, 19: 125606-125612.
- Guardia, P., Di Corato, R., Lartigue, L., Wilhelm, C., Espinosa, A., Garcia-Hernandez, M., Gazeau, F., Manna, L., Pellegrino, T., 2012, Water-soluble iron oxide nanocubes with high values of specific absorption rate for cancer cell hyperthermia treatment, *ACS nano*, 6(4): 3080-3091.
- Gubin, S. P., Koksharov, Y. A., Khomutov, G. B., Yurkov, G. Y., 2005, Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties, *Russian Chemical Reviews*, 74(6): 489-520.

- Guo, P., Wei, Z., Wang, B., Ding, Y., Li, H., Zhang, G., Zhao, X. S., 2011, Controlled synthesis, magnetic and sensing properties of hematite nanorods and microcapsules, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 380(1-3): 234-240.
- Guo, S., Zhang, G., Guo, Y., Yu, J. C., 2013, Graphene oxide-Fe₂O₃ hybrid material as highly efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic contaminants, *Carbon*, 60: 437-444.
- Gupta, A. K., Gupta, M., 2005, Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *Biomaterials*, 26(18): 3995-4021.
- Gurmen, S., Ebin, B., 2010, Production and characterization of the nanostructured hollow iron oxide spheres and nanoparticles by aerosol route, *Journal of Alloys and Compounds*, 492(1-2): 585-589.
- Gust, J., 1991, Application of infrared spectroscopy for investigation of rust phase component conversion by agents containing oak tannin and phosphoric acid, *Corrosion*, 47(6): 453-457.
- Haewsungcharern, A., 1978, Fluidisation de grosses particules : étude hydrodynamique d'une couche fluidisée à circulation, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Techniques, Montpellier.
- Han, L.-H., Liu, H., Wei, Y., 2011, In situ synthesis of hematite nanoparticles using a low-temperature microemulsion method, *Powder Technology*, 207(1-3): 42-46.
- Hanesch, M., 2009, Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies, *Geophysical Journal International*, 177(3): 941-948.
- Hasany, S. F., Ahmed, I., Rajan, J., Rehman, A., 2012, Systematic review of the preparation techniques of iron oxide magnetic nanoparticles, *Nanoscience and Nanotechnology*, 2(6): 148-158.
- Haw, C. Y., Mohamed, F., Chia, C. H., Radiman, S., Zakaria, S., Huang, N. M., Lim, H. N., 2010, Hydrothermal synthesis of magnetite nanoparticles as MRI contrast agents, *Ceramics International*, 36(4): 1417-1422.

Hayashi, K., Nakamura, M., Sakamoto, W., Yogo, T., Miki, H., Ozaki, S., Abe, M., Matsumoto, T., Ishimura, K., 2013, Superparamagnetic nanoparticle clusters for cancer theranostics combining magnetic resonance imaging and hyperthermia treatment, *Theranostics*, 3(6), 366-376.

Hémati, M., Cherif, R., Saleh, K., Pont, V., 2003, Fluidized bed coating and granulation: influence of process-related variables and physico-chemical properties on the growth kinetics, *Powder Technology*, 130(1-3): 18-34.

Hermanek, M., Zboril, R., Medrik, I., Pechousek, J., Gregor, C., 2007, Catalytic efficiency of iron (III) oxides in decomposition of hydrogen peroxide: competition between the surface area and crystallinity of nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, 129(35): 10929-10936.

Housaindokht, M, R, Pour, A. N., 2011, Precipitation of hematite nanoparticles via reverse microemulsion process, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 20(6): 687-692.

Hu, H., Wang, Z., Pan, L., 2010, Synthesis of monodisperse Fe_3O_4 @silica core-shell microspheres and their application for removal of heavy metal ions from water, *Journal of Alloys and Compounds*, 492(1-2): 656-661.

Huang, J., Yang, M., Gu, C., Zhai, M., Sun, Y., Liu, J., 2011, Hematite solid and hollow spindles: selective synthesis and application in gas sensor and photocatalysis, *Materials Research Bulletin*, 46(8): 1211-1218.

Ida, N., *Engineering electromagnetics*, 2004, Second Edition, Springer-Verlag, New York.

Iram, M., Guo, C., Guan, Y., Ishfaq, A., Liu, H., 2010, Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe_3O_4 hollow nanospheres, *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3): 1039-1050.

Ito, A., Shinkai, M., Honda, H., Kobayashi, T., 2005, Medical application of functionalized magnetic nanoparticles, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 100(1): 1-11.

Jacob, J., Abdul Khadar, M., 2010, VSM and Mössbauer study of nanostructured hematite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(6): 614-621.

Jambor J. L, Dutrizac, J. E, 1998, Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide, *Chemical Reviews*, 98(7): 2549-2585.

Janney, D. E., Cowley, J. M., Buseck, P. R., 2000, Transmission electron microscopy of synthetic 2- and 6-line ferrihydrite, *Clays and Clay Minerals*, 48(1): 111-119.

Jansen, E., Kyek, A., Schäfer, W., Schwertmann, U., 2002, The structure of six-line ferrihydrite, *Applied Physics A*, 74(1): S1004-S1006.

Jerez, J., Flury, M., 2006, Humic acid-, ferrihydrite-, and aluminosilicate-coated sands for column transport experiments, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 273(1-3): 90-96.

Jiles, D., 1991, *Introduction to magnetism and magnetic materials*, First Edition, Chapman and Hall, London.

Jing, Z., Wang, Y., Wu, S., 2006, Preparation and gas sensing properties of pure and doped γ -Fe₂O₃ by an anhydrous solvent method, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 113(1): 177-181.

Ju-Nam, Y., Lead, J. R., 2008, Manufactured nanoparticles: an overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications, *Science of The Total Environment*, 400(1-3): 396-414.

Kalsi, P. S., 2004, *Spectroscopy of organic compounds*, Sixth Edition, New Age International (P) Ltd, New Delhi.

Kandori, K., Aoki, Y., Yasukawa, A., Ishikawa, T., 1998a, Effects of metal ions on the morphology and structure of haematite particles produced from forced hydrolysis reaction, *Journal of Materials Chemistry*, 8(10): 2287-2292.

Kandori, K., Nakamoto, Y., Yasukawa, A., Ishikawa, T., 1998b, Factors in the precipitation medium governing morphology and structure of haematite particles in forced hydrolysis reaction, *Journal of Colloid and Interface Science*, 202(2): 499-506.

Kandori, K., Okamoto, N., Ishikawa, T., 2002, Preparation of nanoporous micrometer-scale hematite particles by a forced hydrolysis reaction in the presence of polyethylene glycol, *Langmuir*, 18(7): 2895-2900.

- Kandori, K., Watanabe, M., 2011, Preparation and characterization of pseudocubic hematite particles by utilizing polyethylene amine nonionic surfactants in forced hydrolysis reaction, *Colloid and Polymer Science*, 289(9): 981-991.
- Kaneko, T., Tazawa, K., Koyama, T., Satou, K., Shimasaki, K., Kageyama, Y., 1998, Transformation of iron catalyst to the active phase in coal liquefaction, *Energy & fuels*, 12(5): 897-904.
- Karami, H., 2013, Heavy metal removal from water by magnetite nanorods, *Chemical Engineering Journal*, 219: 209-216.
- Kaufmann, E. N., 2003, *Characterization of materials*, Volume 1, Wiley Interscience, Hoboken, New Jersey.
- Keely, W. M., Maynor, H. W., 1963, Thermal studies of nickel, cobalt, iron, and copper oxides and nitrates, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 8(3): 297-300.
- Khalil, M., Yu, J., Liu, N., Lee, R. L., 2014, Non-aqueous modification of synthesized hematite nanoparticles with oleic acid, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 453: 7-12.
- Khan, Y., Durrani, S. K., Siddique, M., Mehmood, M., 2011, Hydrothermal synthesis of alpha Fe₂O₃ nanoparticles capped by Tween-80, *Materials Letters*, 65(14): 2224-2227.
- Khawam, A., Flanagan, D. R., 2006, Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(35): 17315-17328.
- Khedr, M. H., Abdel Halim, K. S., Nasr, M. I., El-Mansy, A. M., 2006, Effect of temperature on the catalytic oxidation of CO over nano-sized iron oxide, *Materials Science and Engineering: A*, 430(1-2): 40-45.
- Kim, H.-J., Choi, K.-I., Pan, A., Kim, I. D., Kim, H. R., Kim, K.-M., Na, C. W., Cao, G., Lee, J.-H., 2011, Template-free solvothermal synthesis of hollow hematite spheres and their applications in gas sensors and Li-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry*, 21(18): 6549-6555.

Kim, H. S., Piao, Y., Kang, S. H., Hyeon, T., Sung, Y.-E., 2010, Uniform hematite nanocapsules based on an anode material for lithium ion batteries, *Electrochemistry Communications*, 12(3): 382-385.

Kırcı, B., Ebin, B., Gürmen, S., 2013, Production and characterization of submicron hematite (α -Fe₂O₃) particles by ultrasonic spray pyrolysis method, 3rd International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress, 1569: 265-268.

Koo, B., Xiong, H., Slater, M. D., Prakapenka, V. B., Balasubramanian, M., Podsiadlo, P., Johnson, C. S., Rajh, T., Shevchenko, E. V., 2012, Hollow iron oxide nanoparticles for application in lithium ion batteries, *Nano letters*, 12(5): 2429-2435.

Kumari, M., Pittman Jr., C. U., Mohan, D., 2015, Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite (Fe₃O₄) nanospheres, *Journal of colloid and interface science*, 442: 120-132.

Laboulfie, F., 2013, Dépôt en couche mince d'un multi-matériau à la surface de particules solides : application à l'enrobage de particules alimentaires, Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique, Toulouse.

Lahmani, M., Bréchnignac, C., Houdy, P., 2012, Les nanosciences. 2. Nanomatériaux et nanochimie, Deuxième Edition, Belin, Paris.

Lee, N., Hyeon, T., 2012, Designed synthesis of uniformly sized iron oxide nanoparticles for efficient magnetic resonance imaging contrast agents, *Chemical Society Reviews*, 41(7): 2575-2589.

Lee, S. H., Yu, S.-H., Lee, J. E., Jin, A., Lee, D. J., Lee, N., Jo, H., Shin, K., Ahn, T.-Y., Kim, Y.-W., Choe, H., Sung, Y.-E., Hyeon, T., 2013, Self-assembled Fe₃O₄ nanoparticle clusters as high-performance anodes for lithium ion batteries via geometric confinement, *Nano letters*, 13(9): 4249-4256.

Lei, J., Liu, C., Li, F., Li, X., Zhou, S., Liu, T., Gu, M., Wu, Q., 2006, Photodegradation of orange I in the heterogeneous iron oxide–oxalate complex system under UVA irradiation, *Journal of Hazardous Materials B*, 137(2): 1016-1024.

- Leung, Y. H., Yung, M. M. N., Ng, A. M. C., Ma, A. P.Y., Wong, S. W. Y., Chan, C. M. N., Ng, Y. H., Djurišić, A. B., Guo, M., Wong, M. T., Leung, F. C. C., Chan, W. K., Leung, K. M.Y., Lee, H. K., 2015, Toxicity of CeO₂ nanoparticles – The effect of nanoparticle properties, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 145: 48-59.
- Lévy, F., 1995, *Traité des matériaux. 18. physique et technologie des semiconducteurs*, Première Edition, Presse polytechniques et universitaire romandes, Lausanne.
- Lévy, L.-P., 1997, *Magnétisme et supraconductivité*, EDP Sciences, Les Ulis.
- Li, C., Shen, Y., Jia, M., Sheng, S., Adebajo, M. O., Zhu, H., 2008, Catalytic combustion of formaldehyde on gold/iron-oxide catalysts, *Catalysis Communications*, 9(3): 355-361.
- Li, Z., Lai, X., Wang, H., Mao, D., Xing, C., Wang, D., 2009, Direct hydrothermal synthesis of single-crystalline hematite nanorods assisted by 1,2-propanediamine, *Nanotechnology*, 20(24): 245603-245611.
- Liang, H., Chen, W., Wang, R., Qi, Z., Mi, J., Wang, Z., 2015, X-shaped hollow α -FeOOH penetration twins and their conversion to α -Fe₂O₃ nanocrystals bound by high-index facets with enhanced photocatalytic activity, *Chemical Engineering Journal*, 274: 224-230
- Lin, J., Raji, A.-R. O., Nan, K., Peng, Z., Yan, Z., Samuel, E. L. G., Natelson, D., Tour, J. M., 2014, Iron oxide nanoparticle and graphene nanoribbon composite as an anode material for high-performance Li-ion batteries, *Advanced Functional Materials*, 24(14): 2044-2048.
- Liu, H., Li, P., Lu, B., Wei, Y., Sun, Y., 2009, Transformation of ferrihydrite in the presence or absence of trace Fe(II): the effect of preparation procedures of ferrihydrite, *Journal of Solid State Chemistry*, 182(7): 1767-1771.
- Long, N. V., Yang, Y., Yuasa, M., Thi, C. M., Cao, Y., Nann, T., Nogami, M., 2014, Controlled synthesis and characterization of iron oxide nanostructures with potential applications for gas sensors and the environment, *RSC Advances*, 4(13): 6383-6390.
- Lu, F., Wu, Q., Yang, X., Chen, L., Cai, J., Liang, C., Wu, M., Shen, P., 2013, Comparative investigation of the performances of hematite nanoplates and nanograins in lithium-ion batteries, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(24): 9768-9774.

- Lumme, P., Tummavuori, J., 1973, Phthalic acid as a reagent in inorganic qualitative analysis of metal ions. part. II. thermogravimetric, differential thermal and infrared-spectral studies of iron (III), chromium (III), and aluminium (III) compounds precipitated with hydroxyl and phthalate ions and of potassium biphthalate, *Acta Chemica Scandinavica*, 27(7): 2287-2303.
- Mahajan, D., Gütllich, P., Stumm, U., 2003, The role of nano-sized iron particles in slurry phase Fischer–Tropsch synthesis, *Catalysis Communications*, 4(3): 101-107.
- Mahdavi, M., Ahmad, M. B., Haron, M. J., Namvar, F., Nadi, B., Ab Rahman, M. Z., Amin, J., 2013, Synthesis, surface modification and characterisation of biocompatible magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *Molecules*, 18(7): 7533-7548.
- Maillard, D., 1986, Etude d'un échangeur thermique en couche à circulation multi-étagée, Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique, Toulouse.
- Majzlan, J., Navrotsky, A., Schwertmann, U., 2004, Thermodynamics of iron oxides: part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite ($\sim\text{Fe}(\text{OH})_3$), schwertmannite ($\sim\text{FeO}(\text{OH})_{3/4}(\text{SO}_4)_{1/8}$), and $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(5): 1049-1059.
- Malekigorji, M., Curtis, A. D. M., Hoskins, C., 2014, The use of iron oxide nanoparticles for pancreatic cancer therapy, *Journal of Nanomedicine Research*, 1(1): 00004-00015.
- Manuel, J., Kim, J.-K., Ahn, J.-H., Cheruvally, G., Chauhan, G. S., Choi, J.-W., Kim, K.-W., 2008, Surface-modified maghemite as the cathode material for lithium batteries, *Journal of Power Sources*, 184(2): 527-531.
- Marcu, A., Pop, S., Dumitrache, F., Mocanu, M., Niculite, C. M., Gherghiceanu, M., Lungu, C. P., Fleaca, C., Ianchis, R., Barbut, A., Grigoriu, G., Morjan, I., 2013, Magnetic iron oxide nanoparticles as drug delivery system in breast cancer, *Applied Surface Science*, 281: 60-65.
- Mazzetti, L., Thistlethwaite, P. J., 2002, Raman spectra and thermal transformations of ferrihydrite and schwertmannite, *Journal of Raman Spectroscopy*, 33(2): 104-111.
- McLachlan, S. J., Morris, M. R., Lucas, M. A., Fisco, R. A., Eakins, M. N., Fowler, D. R., Scheetz, R. B., Olukotun, A. Y., 1994, Phase I clinical evaluation of a new iron oxide MR contrast agent, *Journal of Magnetic Resonance Imaging*, 4(3): 301-307.

- Melnikov, P., Nascimento, V. A., Arkhangelsky, I. V., Zaroni Consolo, L. Z., De Oliveira, L. C. S., 2014, Thermal decomposition mechanism of iron(III) nitrate and characterization of intermediate products by the technique of computerized modeling, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115: 145–151.
- Michel, F. M., Barrón, V., Torrent, J., Morales, M. P., Serna, C. J., Boily, J.-F., Liu, Q., Ambrosini, A., Cismasu, A. C., Brown Jr., G. E., 2010, Ordered ferrimagnetic form of ferrihydrite reveals links among structure, composition, and magnetism, *Proceeding of the National Academy Science of the United States of America*, 107(7): 2787-2792.
- Michel, F. M., Ehm, L., Antao, S. M., Lee, P. L., Chupas, P. J., Liu, G., Strongin, D. R., Schoonen, M. A. A., Phillips, B. L., Parise, J. B., 2007, The Structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material, *Science*, 316(5832): 1726-1729.
- Mohapatra, M., Anand, S., 2010, Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review, *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2(8): 127-146.
- Mu, J., Perlmutter, D. D., 1982, Thermal decomposition of metal nitrates and their hydrates, *Thermochimica Acta*, 56(3): 253-260.
- Mufti, N., Atma, T., Fuad, A., Sutadji, E., 2014, Synthesis and characterization of black, red and yellow nanoparticles pigments from the iron sand, *AIP Conferences Proceedings*, 1617: 165-169.
- Naghdi Shayan, N., Mirzayi, B., 2015, Adsorption and removal of asphaltene using synthesized maghemite and hematite nanoparticles, *Energy & Fuels*, 29(3): 1397-1406.
- Nassar, N. N., 2010, Rapid removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3): 538-546.
- Neamen, D. A., 2003, *Semiconductor physics and devices: basic principles*, Third Edition, McGraw-Hill. Inc, New York.
- Nel, A., Xia, T., Mädler, L., Li, N., 2006, Toxic potential of materials at the nanolevel, *Science*, 311(5761): 622-627.

Neuberger, T., Schöpf, B., Hofmann, H., Hofmann, M., von Rechenberg, B., 2005, Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: possibilities and limitations of a new drug delivery system, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293(1): 483-496.

Nyquist, R. A., Kagel, R. O., 1997, *Handbook of infrared and raman spectra of inorganic compounds and organic salts: infrared spectra of inorganic compounds*, Volume 4, Academic Press, San Diego.

Ould-Chikh, S., 2008, *Elaboration, mise en forme et résistance mécanique de bi-matériaux sphériques : application en catalyse*, Thèse de Doctorat de l'Ecole Normale Supérieure, Lyon.

Ozcelik, B. K., Ergun, C., 2015, Synthesis and characterization of iron oxide particles using spray pyrolysis technique, *Ceramics International*, 41(2, Part A): 1994-2005.

Pailhé, N., Wattiaux, A., Gaudon, M., Demourgues, A., 2008, Impact of structural features on pigment properties of α -Fe₂O₃ haematite, *Journal of Solid State Chemistry*, 181(10): 2697-2704.

Panneerselvam, P., Morad, N., Tan, K. A., 2011, Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel (II) from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 186(1): 160-168.

Pawar, M. J., Khajone, A. D., 2012, Photodegradation of malachite green dye over sol-gel synthesized nanocrystalline α -Fe₂O₃, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 4(4): 1880-1884.

Pelino, M., Toro, L., Petroni, M., Florindi, A., Cantalini, C., 1989, Study of the kinetics of decomposition of goethite in vacuo and pore structure of product particles, *Journal of Materials Science*, 24(2): 409-412.

Peng, L., Xie, T., Lu, Y., Fan, H., Wang, D., 2010, Synthesis, photoelectric properties and photocatalytic activity of the Fe₂O₃/TiO₂ heterogeneous photocatalysts, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(28): 8033-8041.

Perry, D. L., 2011, *Handbook of inorganic compounds*, Second Edition, CRC Press, Boca Raton.

Piccirillo, C., Rocha, C., Tobaldi, D. M., Pullar, R. C., Labrincha, J. A., Ferreira, M. O., Castro, P. M. L., Pintado, M. M. E., 2014, A hydroxyapatite- Fe_2O_3 based material of natural origin as an active sunscreen filter, *Journal of Materials Chemistry B*, 2(36): 5999-6009.

Pik, N., Le Bolay, N., Hémati, M., 2009, Production de microparticules d'oxyde de manganèse par pulvérisation en lit fluidisé, *Colloque Science et Technologie des Poudres et Matériaux Frittés*, Montpellier, 16 p.

Pont, V., 2000, Contribution à l'étude de la granulation des poudres en lit fluidisé : influence des paramètres du procédé et physico-chimiques sur la cinétique de granulation, Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique, Toulouse.

Pont, V., Saleh, K., Steinmetz, D., Hémati, M., 2001, Influence of the physicochemical properties on the growth of solid particles by granulation in fluidized bed, *Powder Technology*, 120(1-2): 97-104.

Przepiera, K., Przepiera, A., 2001, Kinetics of thermal transformations of precipitated magnetite and goethite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 65(2): 497-503.

Qi, P., Pichler, T., 2014, Closer look at As (III) and As (V) adsorption onto ferrihydrite under competitive conditions, *Langmuir*, 30(37): 11110-11116.

Ristić, M., De Grave, E., Musić, S., Popović, S., Orehovec, Z., 2007, Transformation of low crystalline ferrihydrite to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in the solid state, *Journal of Molecular Structure*, 834-836: 454-460.

Ristić, M., Musić, S., 2006, Formation of porous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ microstructure by thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$, *Journal of Alloys and Compounds*, 425(1-2): 384-389.

Riveros, P. A., Dutrizac, J. E., Spencer, P., 2001, Arsenic disposal practices in the metallurgical industry, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 40(4): 395-420.

Ruan, H. D., Frost, R. L., Klopogge, J. T., 2001, The behavior of hydroxyl units of synthetic goethite and its dehydroxylated product hematite, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57(13): 2575-2586.

Russell, J. D., 1979, Infrared spectroscopy of ferrihydrite: evidence for the presence of structural hydroxyl groups, *Clay Minerals*, 14: 109-114.

Sabari Arul, N., Mangalaraj, D., Nandha Kumar, P., Eunju Kim, Pooja Devi, Jeong In Han, 2015, Synthesis and characterization of α -Fe₂O₃ micro-/nanorods-modified glassy carbon electrode for electrochemical sensing of nitrobenzene, *Ceramics International*, 41: 5568-5573.

Saleh, K., 1998, Contribution à l'étude de l'enrobage des poudres en lit fluidisé : étude expérimentale et modélisation du processus, Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique, Toulouse.

Schwertmann, U., 1988, Some properties of soil and synthetic iron oxides, In: Stucki J. W., Goodman, B. A., Schwertmann, U. (Editors), *Iron in Soils and Clay Minerals*, Reidel Publ. Co., Dordrecht, Holland, NATO ASI Series, 217: 203-244.

Schwertmann, U., Cornell, R. M., 2000, *Iron Oxides in the laboratory preparation and characterization*, Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Schwertmann, U., Friedl, J., Kyek, A., 2004, Formation and properties of a continuous crystallinity series of synthetic ferrihydrites (2- to 6-line) and their relation to FeOOH forms, *Clays and Clay Minerals*, 52(2): 221-226.

Shaikh, M., Satanami, M., Ranganath, K. V. S., 2014, Efficient aerobic oxidation of alcohols using magnetically recoverable catalysts, *Catalysis Communications*, 54: 91-93.

Shan, C., Ma, Z., Tong, M., 2014, Efficient removal of trace antimony (III) through adsorption by hematite modified magnetic nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 268: 229-236.

Shen, L., Qiao, Y., Guo, Y., Tan, J., 2013, Preparation and formation mechanism of nano-iron oxide black pigment from blast furnace flue dust, *Ceramics International*, 39(1): 737-744.

Shipley, H. J., Engates, K. E., Grover, V. A., 2013, Removal of Pb (II), Cd (II), Cu (II), and Zn (II) by hematite nanoparticles: effect of sorbent concentration, pH, temperature, and exhaustion, *Environmental Science and Pollution Research*, 20(3): 1727-1736.

Sinha, M. K., Sahu, S. K., Meshram, P., Prasad, L. B., Pandey, B. D., 2015, Low temperature hydrothermal synthesis and characterization of iron oxide powders of diverse morphologies from spent pickle liquor, *Powder Technology*, 276: 214-221.

Socrates, G., 2001, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Third Edition, John Wiley & Sons Ltd, England.

Soustelle, M., 2011, *Mécanismes réactionnels et cinétique chimique*, Hermes Science Publications, Lavoisier, Paris.

Snow, C. L., Lilova, K. I., Radha, A. V., Shi, Q., Smith, S., Navrotsky, A., Boerio-Goates, J., Woodfield, B. F., 2013, Heat capacity and thermodynamics of a synthetic two-line ferrihydrite, $\text{FeOOH} \cdot 0.027\text{H}_2\text{O}$, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 58: 307–314.

Sreeram, K. J., Indumathy, R., Rajaram, A., Nair, B. U., Ramasami, T., 2006, Template synthesis of highly crystalline and monodisperse iron oxide pigments of nanosize, *Materials Research Bulletin*, 41(10): 1875-1881.

Srivastava, M., Ojha, A. K., Chaubey, S., Singh, J., Sharma, P. K., Pandey, A. C., 2010, Investigation on magnetic properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles synthesized under surfactant-free condition by hydrothermal process, *Journal of Alloys and Compounds*, 500(2): 206-210.

Sun, B., Horvat, J., Kim, H. S., Kim, W. S., Ahn, J., Wang, G., 2010a, Synthesis of mesoporous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanostructures for highly sensitive gas sensors and high capacity anode materials in lithium ion batteries, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(44): 18753-18761.

Sun, Q.-J., Lu, X.-G., Liang, G.-Y., 2010b, Controlled template-free hydrothermal synthesis of hematite nanoplatelets, *Materials Letters*, 64(18): 2006-2008.

Suri, K., Annapoorni, S., Sarkar, A. K., Tandon, R. P., 2002, Gas and humidity sensors based on iron oxide–polypyrrole nanocomposites, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 81(2-3): 277-282.

Tadic, M., Citakovic, N., Panjan, M., Stanojevic, B., Markovic, D., Jovanovic, D., Spasojevic, V., 2012, Synthesis, morphology and microstructure of pomegranate-like hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) superstructure with high coercivity, *Journal of Alloys and Compounds*, 543: 118-124.

- Tadić, M., Čitaković, N., Panjan, M., Stojanović, Z., Marković, D., Spasojević, V., 2011, Synthesis, morphology, microstructure and magnetic properties of hematite submicron particles, *Journal of Alloys and Compounds*, 509(28): 7639-7644.
- Tan, W.-F., Yu, Y.-T., Wang, M.-X., Liu, F., Koopal, L. K., 2014, Shape evolution synthesis of monodisperse spherical, ellipsoidal, and elongated hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles using ascorbic acid, *Crystal Growth & Design*, 14(1): 157-164.
- Tartaj, P., Del Puerto Morales, M., Veintemillas-Verdaguer, S., Gonzalez-Carreno, T., Serna, C. J., 2003, The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(13): R182–R197.
- Teja, A. S., Koh, P.-Y., 2009, Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 55(1-2): 22-45.
- Thonglimp, V., Hiquily, N., Laguerie, C., 1984, Vitesse minimale de fluidisation et expansion des couches de mélanges de particules solides fluidisées par un gaz, *Powder Technology*, 39(2): 223-239.
- Tong, G., Guan, J., Xiao, Z., Huang, X., Guan, Y., 2010, In situ generated gas bubble-assisted modulation of the morphologies, photocatalytic, and magnetic properties of ferric oxide nanostructures synthesized by thermal decomposition of iron nitrate, *Journal of Nanoparticle Research*, 12(8): 3025-3037.
- Truffault, L., Choquenot, B., Konstantinov, K., Devers, T., Couteau, C., Coiffard, L. J. M., 2010, Synthesis of nano-hematite for possible use in sunscreens, *Nanoscience and Nanotechnology*, 10: 1-8.
- Tu, J., Ding, M., Zhang, Y., Li, Y., Wang, T., Ma, L., Wang, C., Li, X., 2015, Synthesis of Fe₃O₄-nanocatalysts with different morphologies and its promotion on shifting C₅⁺ hydrocarbons for Fischer–Tropsch synthesis, *Catalysis Communications*, 59: 211-215.
- Vaughan, G., Brydson, R., Brown, A., 2012, Characterisation of synthetic two-line ferrihydrite by electron energy loss spectroscopy, *Journal of Physics: Conference Series*, 371(1): 012079-012082.

Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criado, J. M., Pérez-Maqueda, L. A., Popescu, C., Sbirrazzuoli, N., 2011, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochimica Acta*, 520(1-2): 1-19.

Vu, H. P., Shaw, S., Benning, L. G., 2008, Transformation of ferrihydrite to hematite: an in situ investigation on the kinetics and mechanisms, *Mineralogical Magazine*, 72(1): 217–220.

Wagloehner, S., Baer, J. N., Kureti, S., 2014, Structure–activity relation of iron oxide catalysts in soot oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147: 1000-1008.

Wagstaff, A. J., Brown, S. D., Holden, M. R., Craig, G. E., Plumb, J. A., Brown, R. E., Schreiter, N., Chrzanowski, W., Wheate, N. J., 2012, Cisplatin drug delivery using gold-coated iron oxide nanoparticles for enhanced tumour targeting with external magnetic fields, *Inorganica Chimica Acta*, 393: 328-333.

Walter, D., Buxbaum, G., Laqua, W., 2001, The mechanism of the thermal transformation from goethite to hematite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 63(3): 733-748.

Wang, J., Zhang, B., Wang, L., Wang, M., Gao, F., 2015, One-pot synthesis of water-soluble superparamagnetic iron oxide nanoparticles and their MRI contrast effects in the mouse brains, *Materials Science and Engineering: C*, 48: 416-423.

Wang, S.-B., Min, Y.-L., Yu, S.-H., 2007, Synthesis and magnetic properties of uniform hematite nanocubes, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(9): 3551-3554.

Wang, W., Howe, J. Y., Gu, B., 2008, Structure and morphology evolution of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles in forced hydrolysis of ferric chloride, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(25): 9203-9208.

Wang, Y.-X. J., 2011, Superparamagnetic iron oxide based MRI contrast agents: current status of clinical application, *Quantitative Imaging in Medicine and Surgery*, 1(1): 35-40.

Waychunas, G. A., Kim, C. S., Banfield, J. F., 2005, Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms, *Journal of Nanoparticle Research*, 7(4-5): 409-433.

- Waychunas, G. A., Rea, B. A., Fuller, C. C., Davis, J. A., 1993, Surface chemistry of ferrihydrite: part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(10): 2251-2269.
- Weissleder, R., Lee, A. S., Fischman, A. J., Reimer, P., Shen, T., Wilkinson, R., Callahan, R. J., Brady, T. J., 1991, Polyclonal human immunoglobulin G labeled with polymeric iron oxide: antibody MR imaging, *Radiology*, 181(1): 245-249.
- Wieczorek-Ciurowa, K., Kozak, A. J., 1999, The thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 58: 647-651.
- Wongwailikhit, K., Horwongsakul, S., 2011, The preparation of iron (III) oxide nanoparticles using W/O microemulsion, *Materials Letters*, 65(17-18): 2820-2822.
- Wu, C., Yin, P., Zhu, X., OuYang, C., Xie, Y., 2006, Synthesis of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanorods: diameter-size and shape effects on their applications in magnetism, lithium ion battery, and gas sensors, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(36): 17806-17812.
- Wu, C., Zhuang, Q.-C., Tian, L.-L., Wu, Y.-X., Ju, Z.-C., Zhang, H., Zhang, X.-X, Chen, H.-B., 2015, Synthesis and the comparative lithium storage properties of hematite: hollow structures vs. carbon composites, *RSC Advances*, 5(27): 21405-21414.
- Wu, Y., Zhang, W., Yu, W., Liu, H., Chen, R., Wei, Y., 2015, Ferrihydrite preparation and its application for removal of anionic dyes, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 9(3): 411-418.
- Wust, P., Gneveckow, U., Johannsen, M., Böhmer, D., Henkel, T., Kahmann, F., Sehouli, J., Felix, R., Ricke, J., Jordan, A., 2006, Magnetic nanoparticles for interstitial thermotherapy - feasibility, tolerance and achieved temperatures, *International Journal of Hyperthermia*, 22(8): 673-685.
- Xiong, Q. Q., Shi, S. J., Tang, H., Wang, X. L., Gu, C. D., Tu, J. P., 2015, Combustion synthesized rod-like nanostructure hematite with enhanced lithium storage properties, *Materials Research Bulletin*, 61: 83-88.

- Xu, P., Zeng, G. M., Huang, D. L., Feng, C. L., Hu, S., Zhao, M. H., Lai, C., Wei, Z., Huang, C., Xie, G. X., Liu, Z. F., 2012, Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review, *Science of The Total Environment*, 424: 1-10.
- Xu, Y., Yang, S., Zhang, G., Sun, Y., Gao, D., Sun, Y., 2011, Uniform hematite α -Fe₂O₃ nanoparticles: morphology, size-controlled hydrothermal synthesis and formation mechanism, *Materials Letters*, 65(12): 1911-1914.
- Xue, X., Hanna, K., Abdelmoula, M., Deng, N., 2009, Adsorption and oxidation of PCP on the surface of magnetite: kinetic experiments and spectroscopic investigations, *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(3-4): 432-440.
- Yah, C. S., Simate, G. S., Iyuke, S. E., 2012, Nanoparticles toxicity and their routes of exposures, *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences*, 25(2): 477-491.
- Yan, H., Su, X., Yang, C., Wang, J., Niu, C., 2014, Improved photocatalytic and gas sensing properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles derived from β -FeOOH nanospindles, *Ceramics International*, 40(1): 1729-1733.
- Yang, P., Wang, D., Zhao, J., Shi, R., 2015, Facile synthesis of hematite nanoplates and their self-assembly generated by domain growth of NaCl, *Materials Research Bulletin*, 65: 36-41.
- Yang, S., Xu, Y., Sun, Y., Zhang, G., Gao, D., 2012, Size-controlled synthesis, magnetic property, and photocatalytic property of uniform α -Fe₂O₃ nanoparticles via a facile additive-free hydrothermal route, *CrystEngComm*, 14(23): 7915-7921.
- Yu, J.-Y., Park, M., and Kim, J., 2002, Solubilities of synthetic schwertmannite and ferrihydrite, *Geochemical Journal*, 36: 119-132.
- Zhang, J., Huang, T., Liu, Z., Yu, A., 2013, Mesoporous Fe₂O₃ nanoparticles as high performance anode materials for lithium-ion batteries, *Electrochemistry Communications*, 29: 17-20.
- Zhang, J., Rong, L. X., Liu, Y., Dong, B. Z., 2003, SAXS study on the microstructure of Fe₂O₃ nanocrystal, *Materials Science and Engineering: A*, 351(1-2): 224-227.

Zhang, S., Niu, H., Hu, Z., Cai, Y., Shi, Y., 2010, Preparation of carbon coated Fe_3O_4 nanoparticles and their application for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples, *Journal of Chromatography A*, 1217(29) : 4757-4764.

Zhang, W., Chen, J., Wang, X., Qi, H., Peng, K., 2009, Self-assembled three-dimensional flower-like $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanostructures and their application in catalysis, *Applied Organometallic Chemistry*, 23(5): 200-203.

Zhao, J., Feng, Z., Huggins, F. E., Huffman, G. P., 1994a, Organic acid treatment of ferrihydrite catalyst for improved coal liquefaction, *Energy & fuels*, 8(5): 1152-1153.

Zhao, J., Huggins, F. E., Feng, Z., Huffman, G. P., 1994b, Ferrihydrite: surface structure and its effects on phase transformation, *Clays and Clay Minerals*, 42(6): 737-746.

Zhao, X., Wang, J., Wu, F., Wang, T., Cai, Y., Shi, Y., Jiang, G., 2010, Removal of fluoride from aqueous media by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}(\text{OH})_3$ magnetic nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 173(1-3): 102-109.

Zhu, M., Wang, Y., Meng, D., Qin, X., Diao, G., 2012, Hydrothermal synthesis of hematite nanoparticles and their electrochemical properties, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(30): 16276-16285.

Nomenclature

Symboles	Définition	Unité
A	Surface du support de l'échantillon	m ²
A _N	Surface occupée par une molécule de gaz	m ²
C	Constante de BET caractéristique du gaz utilisé	-
C _A	Concentration instantanée du solide	mol.m ⁻³
C _{A0}	Concentration initiale	mol.m ⁻³
C _{pw} ^g	Chaleur massique de la vapeur d'eau	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
C _{pw} ^l	Chaleur massique de l'eau liquide	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
c	Concentration de la solution	g nitrate de fer/g eau
c _s	Concentration de la solution à saturation	g nitrate de fer/g eau
d ₅₀	Diamètre médian des particules	µm
d _h	Diamètre hydraulique des particules	µm
d _{hkl}	Distance inter-réticulaire des plans d'indice de Miller (hkl) diffractant	Å
d _p	Diamètre moyen des particules élémentaires	µm
d _{pc}	Diamètre de coupure du cyclone	µm
d _{XRD}	Taille des cristallites apparente dans la direction perpendiculaire au plan de diffraction hkl	µm
E ₀	Energie d'activation du modèle volumique uniforme	kJ.mol ⁻¹
g	Constante de gravité	m.s ⁻²
Ga	Nombre de Galilée	-
H	Hauteur de la tranche du lit	m
h	Coefficient de transfert de chaleur	W.m ⁻² .K ⁻¹
k	Constante cinétique de vitesse de la réaction	s ⁻¹
k ₀	Facteur de fréquence du modèle volumique uniforme	s ⁻¹
k _s	Constante de Scherrer	-
k _y	Coefficient de transfert de matière	kg.m ⁻² .s ⁻¹
L	Longueur du réacteur de calcination	m
M _G	Masse molaire du FeOOH	g.mol ⁻¹

m	Masse initiale de la solution	g
m_e	Masse de l'échantillon	g
m_{eau}	Masse d'eau ajoutée à la solution	g
m_f	Masse finale de l'échantillon	g
m_i	Masse initiale d'un échantillon	g
m_{ip}	Masse initiale d'un échantillon de la poudre	g
m_{is}	Masse initiale d'un échantillon de la solution	g
m_{nfe}	Masse du nitrate de fer	g
m_{sd}	Masse du solide	kg
m_T	Masse d'un échantillon à une température donnée	g
m_{teau}	Masse totale de l'eau dans la solution	g
m_{tp}	Masse d'un échantillon de la poudre à un instant t	g
m_{ts}	Masse d'un échantillon de la solution à un instant t	g
m_w^0	Débit d'évaporation	$kg.s^{-1}$
N_A	Nombre de moles de solide réactif à un instant donné	mol
N_{Av}	Nombre d'Avogadro	-
n	Constante	-
n_c	Nombre de mole de gaz dans la cellule échantillon	mole
n_e	Nombre entier	-
n_g	Nombre de moles de gaz dans le volume d'expansion	mole
P	Pression d'équilibre d'adsorption	Pa
P_T	Pression totale de l'air	Pa
P^*	Pression d'équilibre	Pa
P_0	Pression de vapeur saturante d'adsorbat à la température de l'adsorption	Pa
P_1	Pression de la cellule échantillon	Pa
P_{1g}	Pression normée par rapport à la pression ambiante	Pa
P_2	Pression d'équilibre entre la cellule échantillon et la chambre d'expansion	Pa
P_{2g}	Pression normée par rapport à la pression ambiante	Pa
P_a	Pression ambiante	Pa
P_s	Tension de vapeur saturante de l'eau	Pa
Q_{evap}	Flux enthalpique nécessaire à l'évaporation de l'eau	W

$Q_{g \rightarrow l}$	Flux de chaleur apporté par l'air	W
Q_m	Débit massique de la solution	kg.h^{-1}
Q_v	Débit volumique de l'air	$\text{m}^3.\text{h}^{-1}$
R	Constante des gaz parfaits	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Re_{mf}	Nombre de Reynolds au minimum de fluidisation	-
r	Vitesse de la réaction	$\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$
r_0	Rayon des particules de FeOOH	m
S_{BET}	Surface spécifique BET	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
T	Température	$^{\circ}\text{C}$
T_a	Température ambiante	$^{\circ}\text{C}$
T_{calc}	Température de calcination	$^{\circ}\text{C}$
T_e	Température de l'eau pendant la période de séchage à vitesse constante	$^{\circ}\text{C}$
T_g	Température de l'air de séchage	$^{\circ}\text{C}$
T_i	Température du coton mouillé pendant la période de séchage à vitesse constante	$^{\circ}\text{C}$
T_{lit}	Température du lit fluidisé	$^{\circ}\text{C}$
t	Temps de la réaction	s
$t_{0,95}$	Temps de la réaction pour atteindre 0,95 de taux de conversion	s
t_s	Temps de séjour	s
U	Vitesse du gaz	m.s^{-1}
U_{mf}	Vitesse minimale de fluidisation	m.s^{-1}
V	Volume d'un agglomérat de grain	m^3
V_0	Volume molaire du gaz	m^3
V_{cell}	Volume de la cellule échantillon	m^3
$V_{éch}$	Volume de l'échantillon	m^3
V_{exp}	Volume de la chambre d'expansion	m^3
V_g	Volume de gaz adsorbé sous la pression P	m^3
V_m	Volume correspondant au recouvrement total de la surface par une couche monomoléculaire	m^3
V_{pores}	Volume total des pores	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
X	Taux de conversion	-
X_p	Masse normée de l'échantillon de poudre	%

X_s	Masse normée de la solution en prenant comme référence la quantité initiale de poudre	%
x_e	Fraction molaire de l'eau dans la solution	-
x_s	Fraction massique du nitrate de fer nonahydraté dans la solution	-
Y_i	Humidité de l'air à l'interface	kg _{eau} /kg _{air sec}
Y_∞	Humidité de l'air à l'entrée	kg _{eau} /kg _{air sec}
Y^*	Humidité à saturation	kg _{eau} /kg _{air sec}

Symboles grecs		
β	Vitesse de montée en température	°C.min ⁻¹
β_p	Largeur du pic à mi-hauteur	radian
γ_e	Coefficient d'activité de l'eau dans le milieu	-
ΔH_v	Enthalpie de vaporisation de l'eau	J.kg ⁻¹
ΔH_{v0}	Enthalpie de vaporisation de l'eau à la température de référence	J.kg ⁻¹
ΔP	Perte de charge dans la tranche du lit	Pa
ε	Degré de vide	%
θ	Angle d'incidence du faisceau de rayons X arrivant sur l'échantillon	radian
λ	Longueur d'onde de rayons X incidents	Å
μ_g	Viscosité du gaz	Pa.s
ρ	Masse volumique réelle de la poudre	kg.m ⁻³
ρ_G	Masse volumique du FeOOH	kg.m ⁻³
ρ_g	Masse volumique du gaz	kg.m ⁻³
ρ_p	Masse volumique des particules	kg.m ⁻³
χ	Porosité interne	-

Annexes

Sommaire

Annexe 2.A	339
Annexe 2.B	343
Annexe 2.C	345
Annexe 2.D	347
Annexe 2.E	351
Annexe 3.A	353
Annexe 3.B	355
Annexe 3.C	357
Annexe 4.A	359
Annexe 4.B	361
Annexe 4.C	363
Annexe 4.D	365
Annexe 4.E	367
Annexe 5.A	369
Annexe 5.B	373
Annexe 5.C	375
Annexe 5.D	377
Annexe 5.E	381
Annexe 6.A	383

Annexe 2.A

Masse volumique réelle, vitesse minimale de fluidisation et degré de vide des billes de verre

La masse volumique réelle des billes de verre a été déterminée grâce à un pycnomètre à hélium. Elle est de 2530 kg.m^{-3} .

Lors de pulvérisation dans un lit fluidisé, le choix du débit d'air de fluidisation doit être suffisant afin d'assurer un mélange parfait des particules solides ($U > U_{mf}$). Ainsi, il est nécessaire d'estimer la vitesse minimale de fluidisation et le degré de vide du lit.

Considérons un lit de bille de verre traversé par un courant d'air ascendant. Si l'on porte les variations de la perte de charge subie par l'air à travers le lit en fonction de la vitesse d'air, on obtient le diagramme de fluidisation (figure A.1). En augmentant la vitesse, on atteint un seuil où apparaissent des vibrations des particules au sein du lit, conduisant à son expansion. La perte de charge passe alors par un maximum puis décroît pour atteindre un palier. Au-delà de cette vitesse critique, le lit est fluidisé. Cette vitesse de transition entre l'état fixe et fluidisé est appelée la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}).

Les essais ont été réalisés dans le réacteur à lit fluidisé à une température de 17°C et avec une masse de bille de verre de $1,5 \text{ kg}$. L'évolution de la perte de charge a été mesurée pour une tranche du lit entre 0 et 100 mm au-dessus du distributeur.

La vitesse minimale de fluidisation est estimée autour de $0,84 \text{ m.s}^{-1}$.

U_{mf} a également été évaluée par la corrélation de Thonglimp et al. (1984) :

$$Re_{mf} = (31,6^2 + 0,0421 * Ga)^{0,5} - 31,6 \quad \text{Equation 2.A.1}$$

avec

$$Re_{mf} = \frac{\rho_g * U_{mf} * d_p}{\mu_g} \quad \text{Equation 2.A.2}$$

et

$$Ga = \frac{d_p^3 * \rho_g * (\rho_p - \rho_g)g}{\mu_g^2} \quad \text{Equation 2.A.3}$$

où ρ_p et ρ_g sont respectivement la masse volumique des particules et du gaz, d_p le diamètre moyen des particules, g , la constante de gravité, μ_g , la viscosité du gaz, Re_{mf} , le nombre de Reynolds et Ga , le nombre de Galilée.

On trouve une valeur de U_{mf} de $0,83 \text{ m.s}^{-1}$. Nos résultats expérimentaux sont donc satisfaisants.

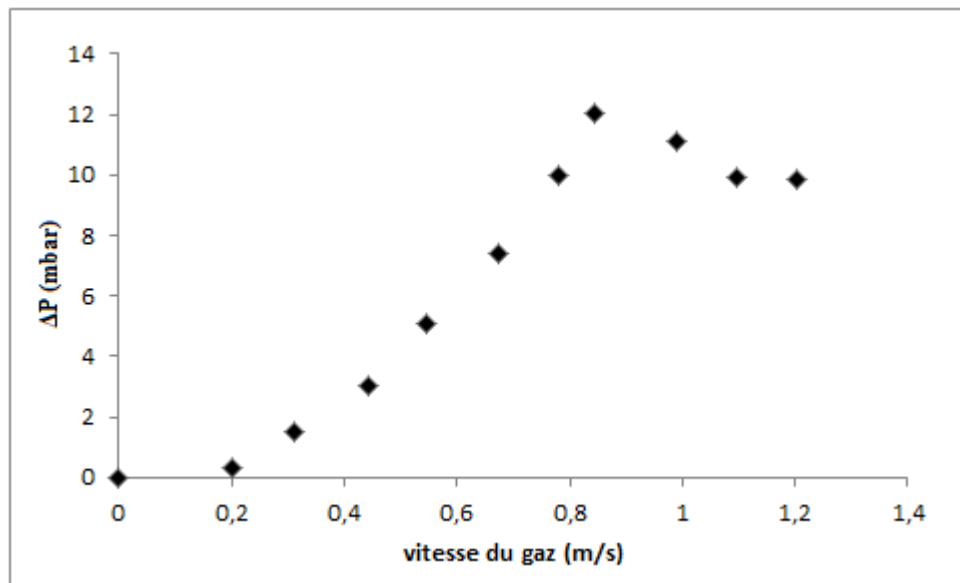


Figure 2.A.1 : Evolution de la perte de charge en fonction de la vitesse du gaz de fluidisation.

Dans les conditions de fluidisation, on peut exprimer la perte de charge dans une tranche du lit par la relation :

$$\frac{\Delta P}{H} = (1 - \varepsilon)(\rho_p - \rho_g)g \quad \text{Equation 2.A.4}$$

Soit encore :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\Delta P}{(\rho_p - \rho_g) g H} \quad \text{Equation 2.A.5}$$

où ε est le degré de vide, ΔP , la perte de charge dans la tranche du lit et H , la hauteur de la tranche du lit.

L'équation 2.A.5 permet de déterminer le degré de vide au minimum de fluidisation, qui est estimé à 51 %.

Annexe 2.B

La granulométrie Laser

L'analyse par granulométrie laser est une technique qui permet de déterminer la distribution de taille d'une poudre. Le Laboratoire de Génie Chimique utilise un granulomètre laser de type MALVERN MATERS IZER 2000 équipé du Scirocco comme accessoire de dispersion en voie sèche. La mesure est basée sur la théorie de la diffusion simple et de la diffraction laser. Un faisceau laser est obtenu en collimatant un faisceau issu d'un tube à gaz Hélium - Néon. Ce faisceau est envoyé sur une cellule de mesure dans laquelle les particules sont maintenues en constante circulation de façon à ce que chaque particule passe au moins une fois devant le rayon laser pendant la durée de la mesure (figure 2.B.1).

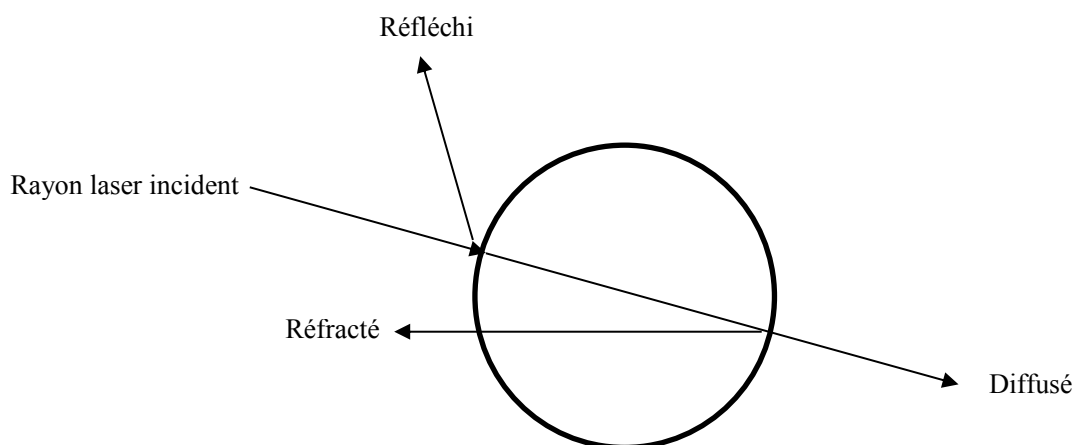


Figure 2.B.1. Schéma de principe de la diffraction laser d'une particule sphérique

Les particules passent à travers le Scirocco composé d'une trémie vibrante sur laquelle sont placées les particules. Une alimentation en air comprimé se fait à la sortie de la trémie et permet de créer la dépression entraînant les particules vers la cellule de mesure. Un aspirateur permet la récupération des particules en fin de circuit.

Les particules diffractent la lumière selon un certain angle. Les particules fines dévient une faible quantité de lumière sur des angles de déviation importants et inversement pour les grosses particules. La lumière diffractée est reçue par une lentille de Fourier qui renvoie et focalise l'image sur un écran composé de photo-détecteurs. Les détecteurs convertissent l'énergie lumineuse en signaux électriques qui sont ensuite traités par un logiciel. La valeur de l'angle de déviation et la quantité de lumière permettent d'accéder respectivement à la taille

des particules et à leur quantité. On en déduit ainsi la distribution granulométrique des particules et leur pourcentage volumique dans chaque classe granulométrique.

Annexe 2.C

La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui apporte des informations sur la morphologie, la texture et la taille des particules.

Basée sur les interactions électrons – matière, son principe consiste à balayer point par point puis ligne par ligne la surface de l'échantillon avec un faisceau très fin d'électrons primaires. Sous l'impact de ce faisceau, des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons d'Auger et des photons X sont émis par la cible. Ces électrons sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui les amplifient et les convertissent en signal électrique. Ce dernier est transmis à un écran informatique dont le balayage est synchronisé avec le balayage du faisceau sur l'échantillon.

- Les électrons secondaires

Certains électrons primaires cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes de l'échantillon, ce qui provoque l'ionisation de l'atome et l'éjection d'électrons secondaires. L'énergie des électrons secondaires étant faible, seuls les électrons venant des couches superficielles ressortent de la matière. La détection des électrons secondaires fournit des informations d'une image caractéristique de la topographie de la surface de l'échantillon.

- Les électrons rétrodiffusés

Ce sont des électrons primaires dont la trajectoire est déviée par collision avec les noyaux d'atomes de surface. Ils sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine, avec une faible perte d'énergie. Sensibles aux numéros atomiques des atomes de surface, ils permettent une analyse qualitative de surface par contraste chimique.

- Les électrons d'Auger et les photons X

Les électrons primaires peuvent éjecter un électron d'une couche profonde d'un atome de l'échantillon. Cet atome à l'état excité peut se désexciter par émission des électrons d'Auger ou des photons X. Les électrons d'Auger permettent d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon et plus particulièrement de la surface de l'échantillon ainsi que

sur le type de liaison chimique. Les photons X donnent accès à l'analyse chimique de l'échantillon (analyse dispersive en énergie EDX).

Annexe 2.D

Mesure de la masse volumique réelle

La masse volumique réelle des poudres a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium. Le principe de la mesure consiste à déterminer le volume d'un objet solide de forme régulière ou irrégulière. Un schéma simplifié de l'appareil est montré sur la figure D.1.

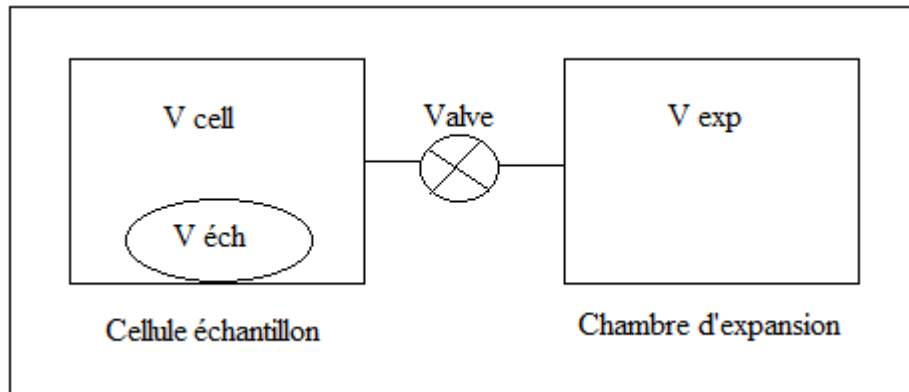


Figure D.1 : Schéma simplifié du pycnomètre à hélium

La cellule échantillon et la chambre d'expansion sont initialement à la pression ambiante P_a et à la température ambiante T_a et la valve située entre la cellule échantillon et la chambre d'expansion est fermée. Le volume de la cellule échantillon est alors chargé avec de l'hélium jusqu'à une pression supérieure P_1 . L'équation d'équilibre côté cellule échantillon est :

$$P_1 (V_{\text{cell}} - V_{\text{éch}}) = n_c R T_a \quad \text{Equation 2.D.1}$$

où n_c est le nombre de moles de gaz dans la cellule échantillon, R , la constante des gaz parfaits, V_{cell} , le volume de la cellule échantillon et $V_{\text{éch}}$ le volume d'échantillon.

L'équation d'équilibre côté chambre d'expansion est :

$$P_a V_{\text{exp}} = n_g R T_a \quad \text{Equation 2.D.2}$$

où n_g est le nombre de moles de gaz dans le volume d'expansion et V_{exp} le volume de la chambre d'expansion.

Quand la valve est ouverte, la pression dans la cellule échantillon diminue, alors que celle de la chambre d'expansion augmente jusqu'à une valeur intermédiaire P_2 . L'équation d'équilibre entre la cellule échantillon et la chambre d'expansion s'écrit alors :

$$P_2 (V_{\text{cell}} - V_{\text{éch}} + V_{\text{exp}}) = n_c R T_a + n_e R T_a \quad \text{Equation 2.D.3}$$

En substituant les équations 2.D.1 et 2.D.2 dans l'équation 2.D.3, on obtient :

$$P_2 (V_{\text{cell}} - V_{\text{éch}} + V_{\text{exp}}) = P_1 (V_{\text{cell}} - V_{\text{éch}}) + P_a V_{\text{exp}} \quad \text{Equation 2.D.4}$$

soit :

$$(P_2 - P_1) (V_{\text{cell}} - V_{\text{éch}}) = (P_a - P_2) V_{\text{exp}} \quad \text{Equation 2.D.5}$$

On peut ainsi écrire :

$$V_{\text{cell}} - V_{\text{éch}} = \frac{(P_a - P_2)}{(P_2 - P_1)} V_{\text{exp}} \quad \text{Equation 2.D.6}$$

et exprimer le volume de l'échantillon par :

$$V_{\text{éch}} = V_{\text{cell}} - \frac{V_{\text{exp}}}{\frac{(P_1 - P_a)}{(P_2 - P_a)} - 1} \quad \text{Equation 2.D.7}$$

En remplaçant les pressions absolues par les pressions relatives par rapport à la pression ambiante :

$$P_{1g} = P_1 - P_a \quad \text{Equation 2.D.8}$$

$$P_{2g} = P_2 - P_a \quad \text{Equation 2.D.9}$$

l'équation 2.D.7 devient :

$$V_{\text{éch}} = V_{\text{cell}} - \frac{V_{\text{exp}}}{\frac{P_{1g}}{P_{2g}} - 1} \quad \text{Equation 2.D.10}$$

Une masse connue d'échantillon est introduite dans la chambre de mesure qui est ensuite purgée afin d'éliminer les vapeurs pouvant se dégager de l'échantillon. Une fois que la pression dans la chambre n'évolue plus, une série de mesure (environ 10) est lancée. Les pressions sont mesurées à l'aide d'un capteur de pression. L'équation 2.D.10 est utilisée pour calculer le volume d'échantillon.

Annexe 2.E

Mesure de la surface spécifique et de la taille des pores

La surface spécifique est la surface totale par unité de masse accessible aux atomes et aux molécules. La détermination de cette surface est basée sur le principe d'adsorption-désorption d'un gaz à basse température, selon la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET).

La méthode consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécules de ce gaz à la surface de l'échantillon. Ce volume de gaz adsorbé est mesuré en fonction de la pression à une température constante de 77 K. On obtient une isotherme d'adsorption en travaillant à pression croissante puis une isotherme de désorption en travaillant à pression décroissante.

La surface spécifique des solides est déduite de l'isotherme d'adsorption en utilisant l'équation de BET pour des valeurs de pression relative (P/P_0) comprises entre 0,05 et 0,3 :

$$\frac{P}{V_g(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad \text{Equation 2.E.1}$$

où P et P_0 sont respectivement les pressions d'équilibre d'adsorption et de vapeur saturante d'adsorbat à la température de l'adsorption,

V_g et V_m sont respectivement le volume de gaz adsorbé sous la pression P et le volume correspondant au recouvrement total de la surface par une couche monomoléculaire.

C est la constante de BET caractéristique du gaz utilisé.

À partir de la courbe d'isotherme d'adsorption $P/[V(P-P_0)]$ en fonction de P/P_0 , on obtient les valeurs de C et V_m qui sont calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

Lorsque le volume de la monocouche est connu, la surface spécifique S_{BET} est calculée à partir de l'équation :

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m N_{\text{Av}} A_N}{V_0 m_{\text{sd}}} \quad \text{Equation 2.E.2}$$

où N_{Av} est le nombre d'Avogadro, A_N , la surface occupée par une molécule de gaz (pour l'azote $A_N = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ à 77 K), V_0 , le volume molaire du gaz et m_{sd} , la masse de l'échantillon solide.

Pour des particules non poreuses, nous pouvons calculer le diamètre moyen des particules, d_p , à partir de la valeur de la surface spécifique :

$$d_p = \frac{6}{S_{\text{BET}} \rho} \quad \text{Equation 2.E.3}$$

où ρ est la masse volumique réelle de la poudre.

Il est également possible d'établir le profil de distribution de taille des pores, en traçant l'évolution du volume poreux à la désorption en fonction du diamètre des pores, par la méthode BJH (Barret-Joyner Halenda). Cette méthode est fondée sur le phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Elle permet de faire le lien entre les données thermodynamiques fournies par l'isotherme et les données géométriques menant à la distribution de tailles des pores.

Annexe 3.A

Distributions de taille des hématis de référence

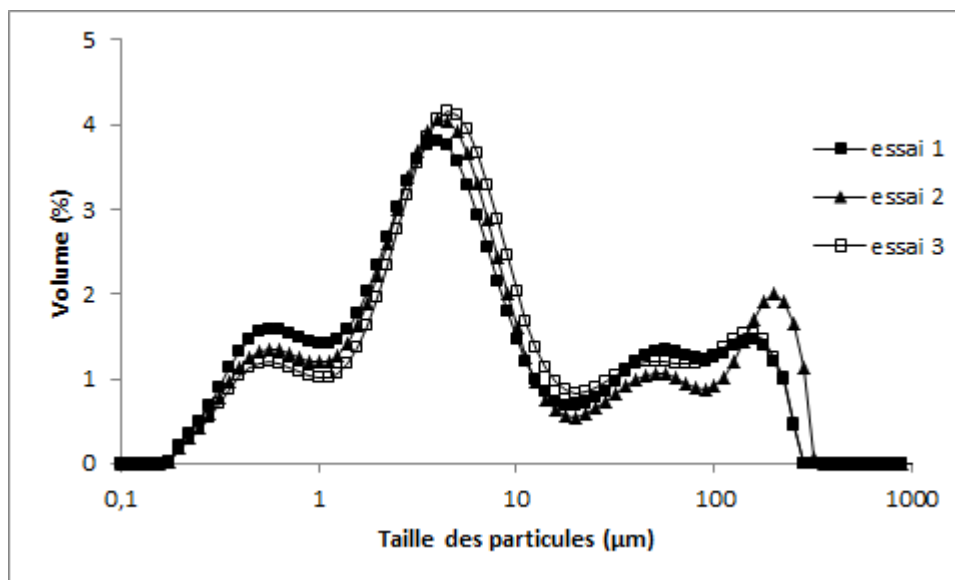


Figure 3.A.1 : Répétabilité d'analyse par granulométrie laser de l'hématite de référence 1.

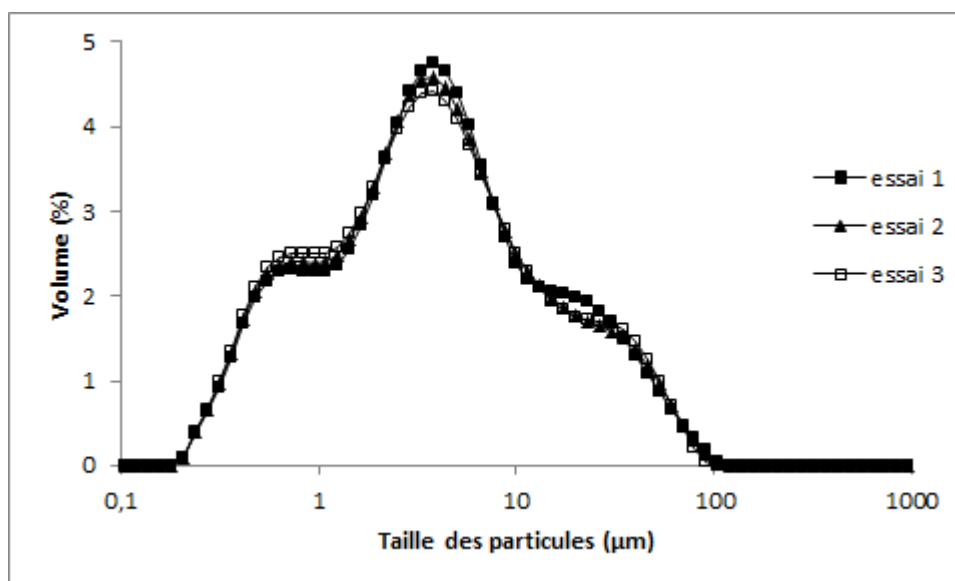


Figure 3.A.2 : Répétabilité d'analyse par granulométrie laser de l'hématite de référence 2.

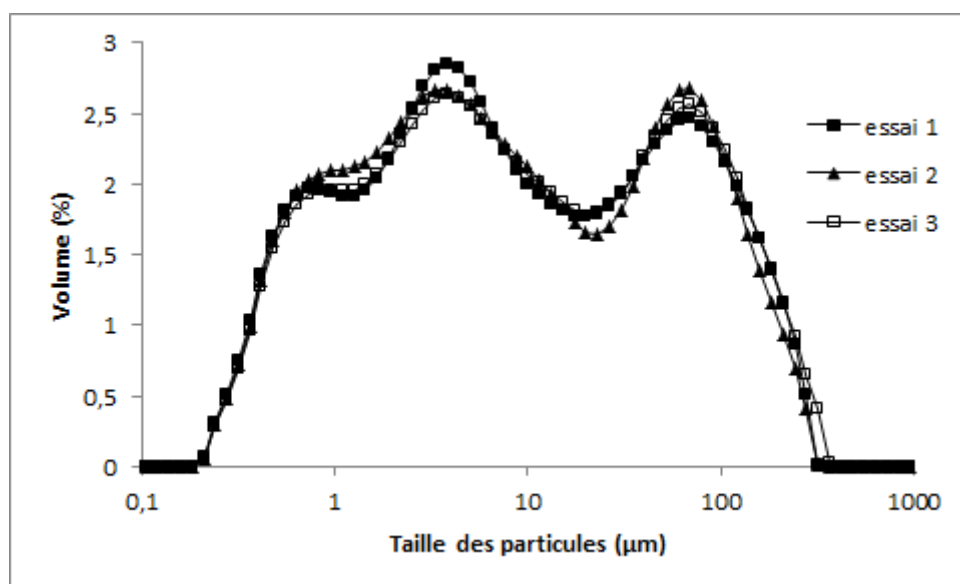


Figure 3.A.3 : Répétabilité d'analyse par granulométrie laser de l'hématite de référence 3.

Annexe 3.B

Analyses EDX du produit sortant du procédé et de l'hématite de référence

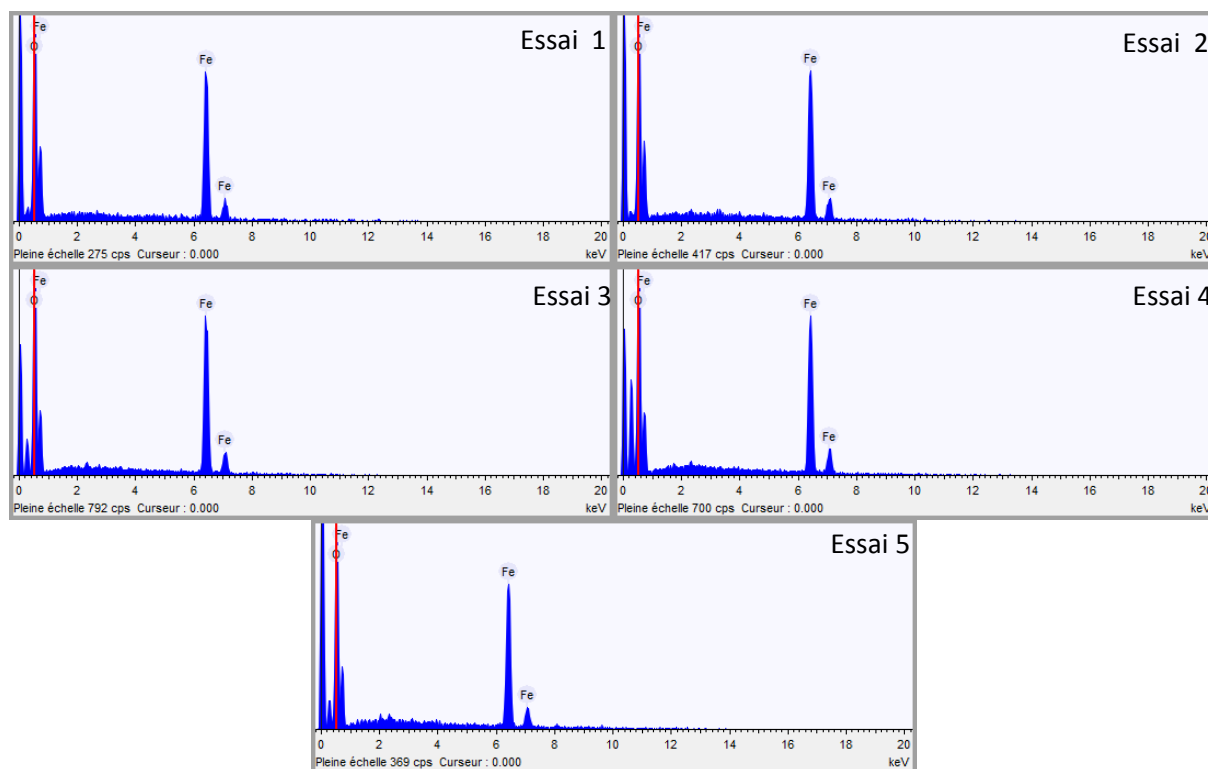


Figure 3.B.1 : Répétabilité d'analyse EDX du produit sortant du procédé.

Elément	Essai 1	Essai 1	Essai 3	Essai 4	Essai 5
Oxygène (%)	29,6	29,7	29,9	29,5	29,9
Fer (%)	70,4	70,3	70,1	70,5	70,1

Tableau 3.B.1 : Pourcentages massiques en fer et en oxygène dans le produit sortant du filtre.

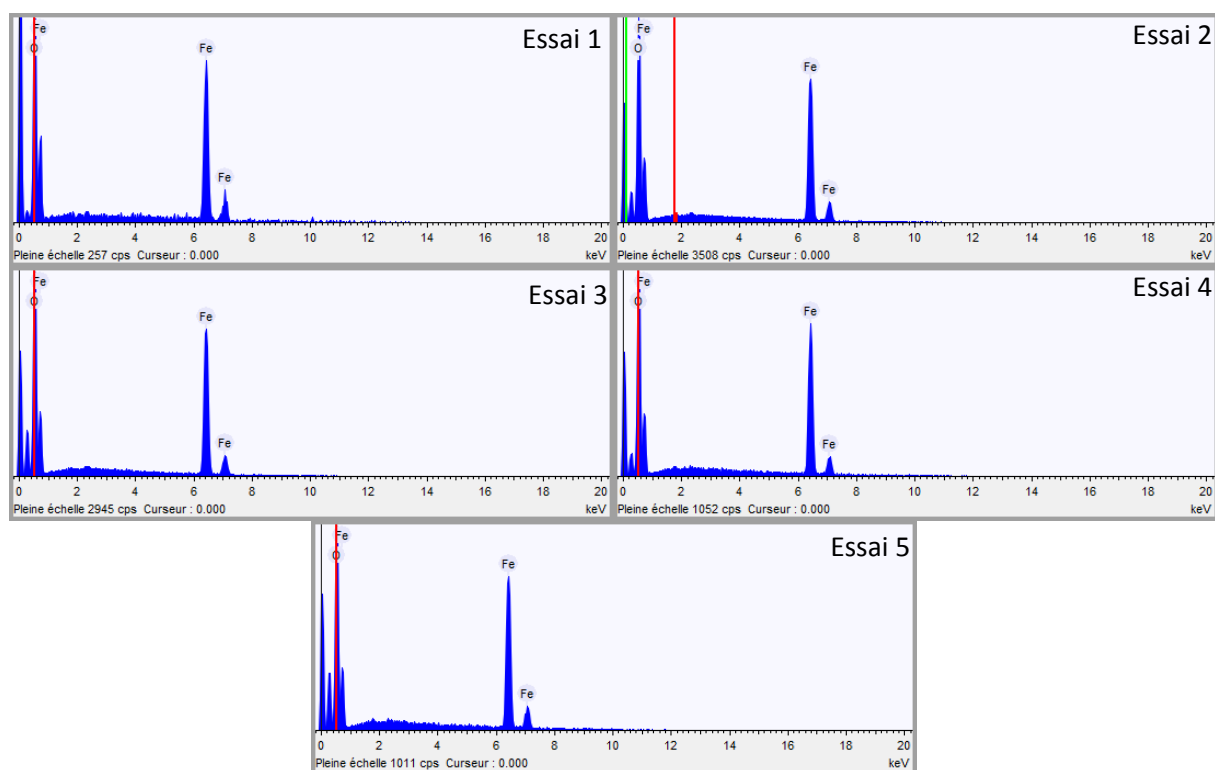


Figure 3.B.2 : Répétabilité d'analyse EDX de l'hématite de référence.

Elément	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5
Oxygène (%)	29,8	30,9	30,8	30,9	30
Fer (%)	70,2	69,1	69,2	69,1	70

Tableau 3.B.2 : Pourcentages massiques en fer et en oxygène dans l'hématite de référence.

Annexe 3.C

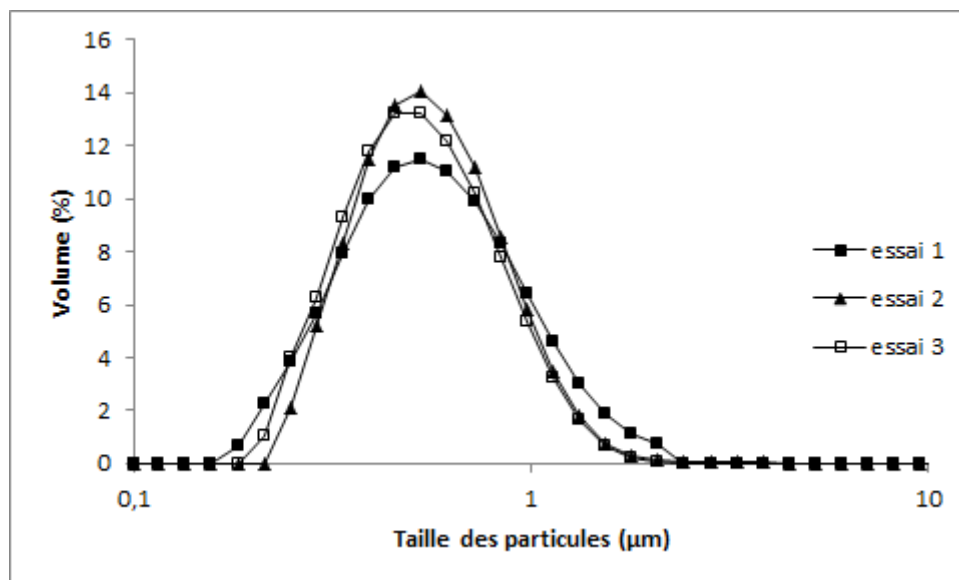
**Répétabilité des analyses granulométriques des particules
produites à l'aide du procédé**

Figure 3.C.1 : Répétabilité d'analyse par granulométrie laser des particules sortant du filtre.

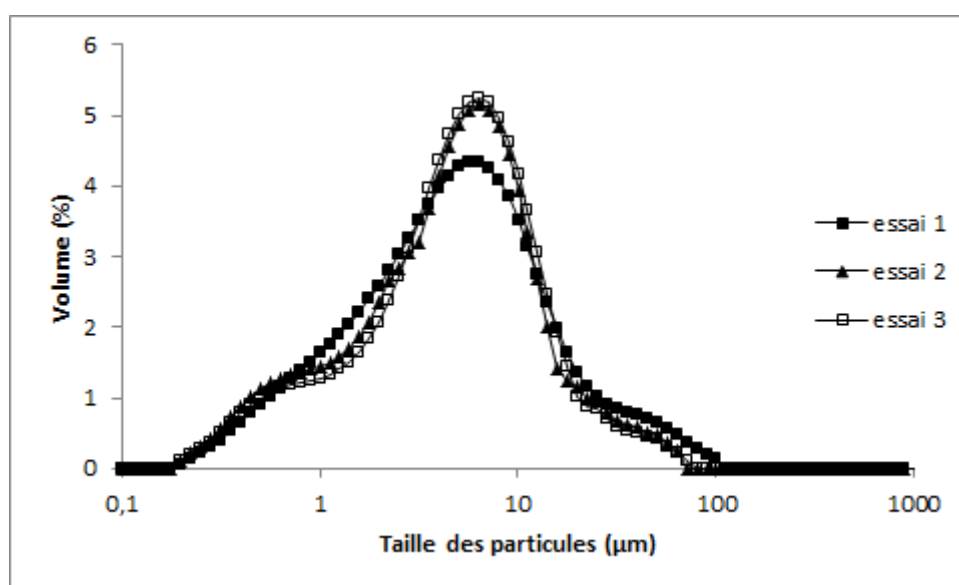


Figure 3.C.2 : Répétabilité d'analyse par granulométrie laser des particules sortant du réacteur de génération du solide.

Annexe 4.A

Analyses de la composition chimique des produits sortant du cyclone (influence du débit de la solution)

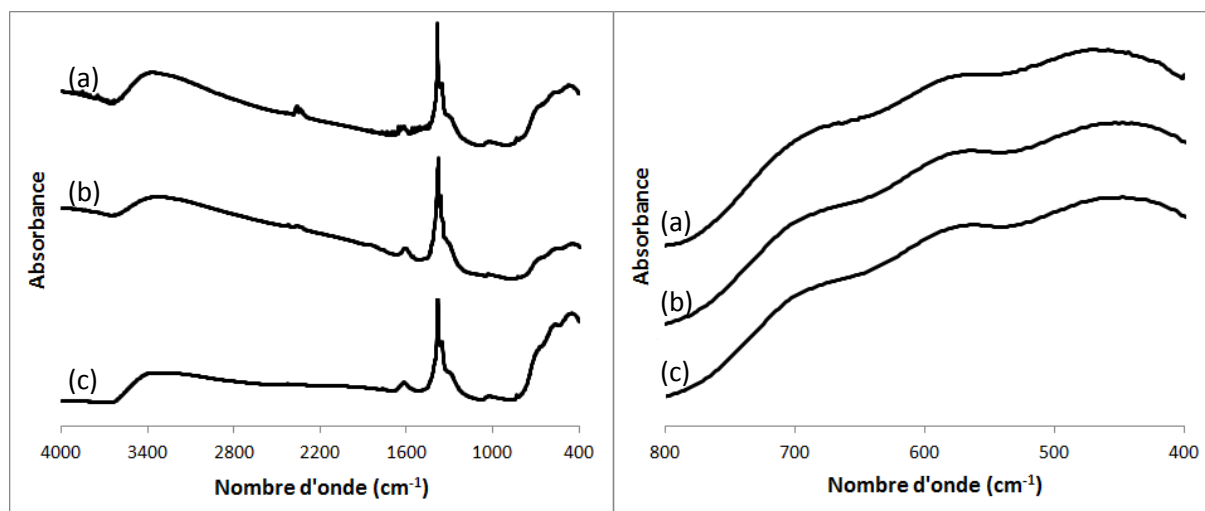


Figure 4.A.1 : Spectres infrarouge des produits sortant du cyclone pour différents débits de la solution : (a) 0,3 kg.h⁻¹, (b) 0,6 kg.h⁻¹ et (c) 1,2 kg.h⁻¹.

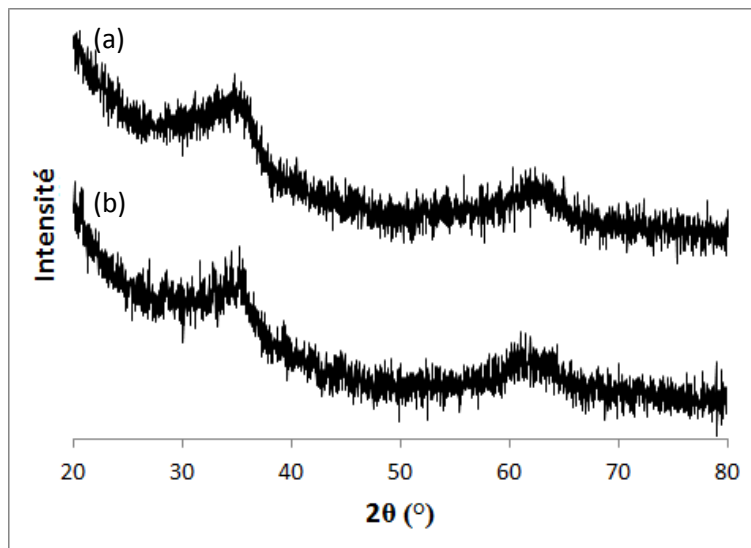


Figure 4.A.2 : Diffractogrammes des produits sortant du cyclone pour différents débits de la solution : (a) 0,3 kg.h⁻¹ et (b) 0,6 kg.h⁻¹.

Annexe 4.B

**Analyses de la composition chimique des produits
sortant du cyclone (influence du débit de l'air de fluidisation)**

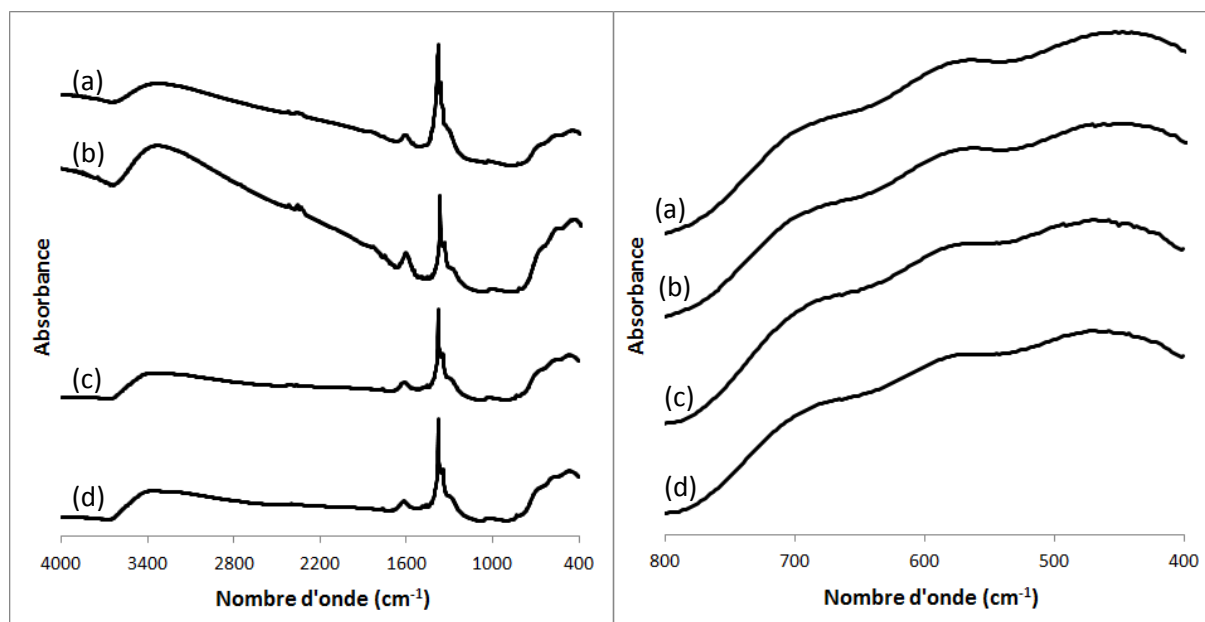


Figure 4.B.1 : Spectres infrarouge des produits sortant du cyclone pour différents débits de l'air de fluidisation : (a) 40 m³.h⁻¹, (b) 50 m³.h⁻¹, (c) 60 m³.h⁻¹ et (d) 70 m³.h⁻¹.

Annexe 4.C

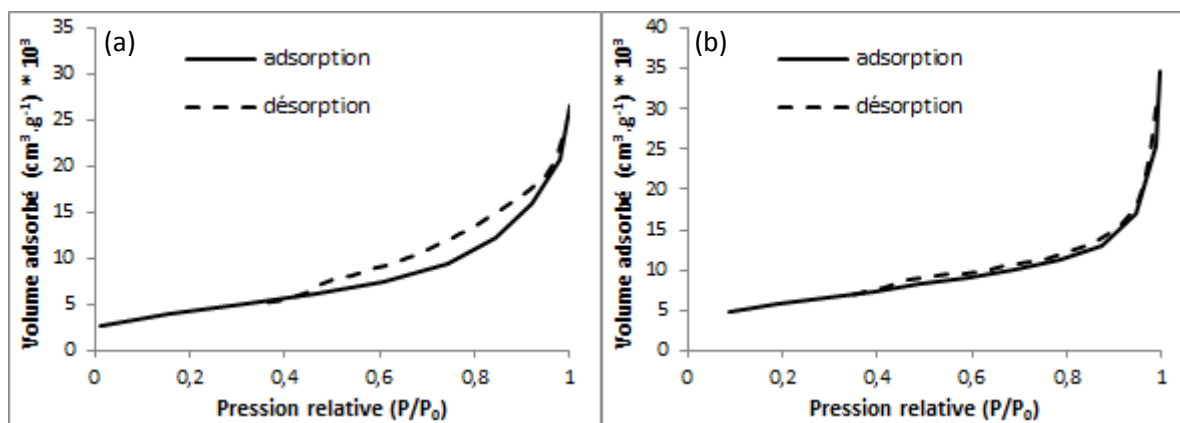
**Analyses BET des produits sortant du filtre
(influence du débit de l'air de fluidisation)**

Figure 4.C.1 : Analyses BET des produits sortant du procédé - Influence du débit de l'air de fluidisation : (a) $Q_v = 40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et (b) $Q_v = 50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Annexe 4.D

Analyses de la composition chimique des produits sortant du filtre (influence du débit de la solution)

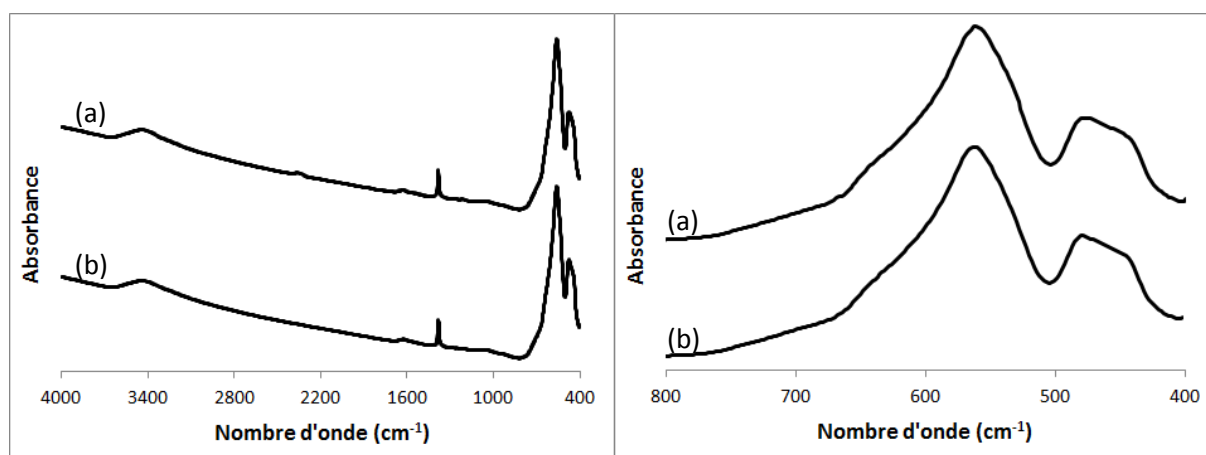


Figure 4.D.1 : Spectres infrarouge des produits sortant du filtre pour différents débits de la solution : (a) 0,6 kg.h⁻¹ et (b) 1,2 kg.h⁻¹.

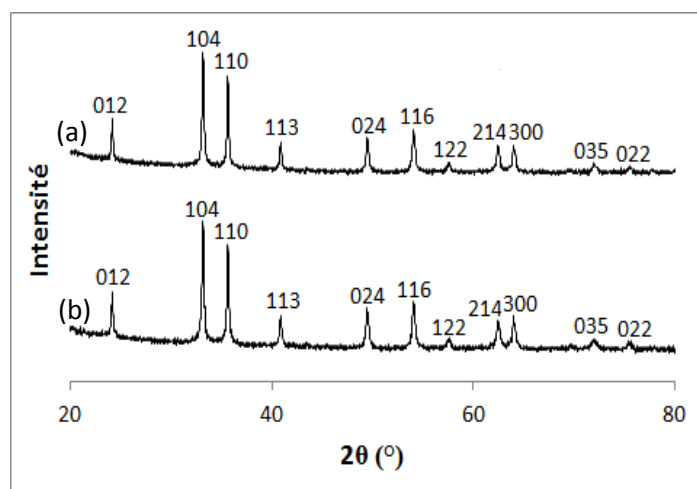


Figure 4.D.2 : Diffractogrammes des produits sortant du filtre pour différents débits de la solution : (a) 0,6 kg.h⁻¹ et (b) 1,2 kg.h⁻¹.

Annexe 4.E

Analyses BET des produits sortant du filtre (influence du débit de la solution)

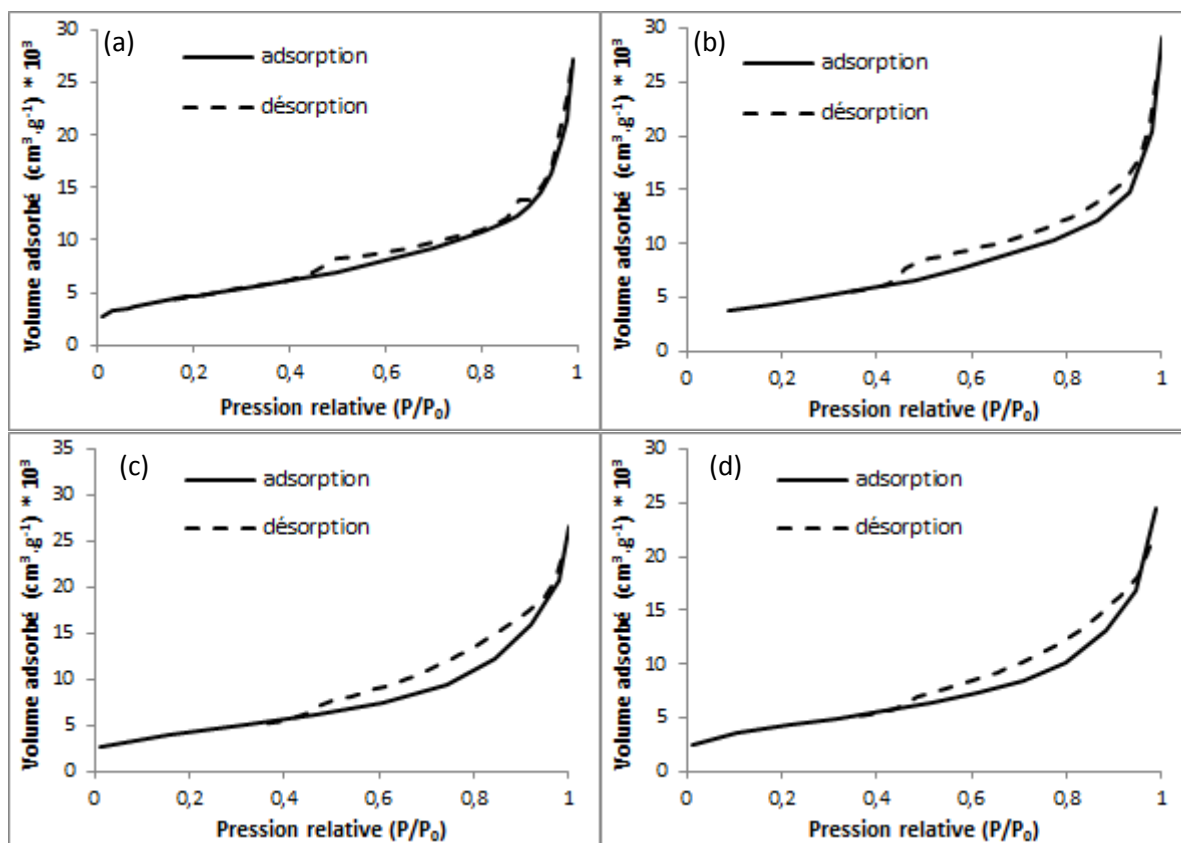


Figure 4.E.1 : Analyses BET des produits sortant du procédé.

Cyclone en fonctionnement : (a) $Q_m = 0,3 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ et (b) $Q_m = 1,2 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$,

Cyclone court-circuité : (c) $Q_m = 0,6 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ et (d) $Q_m = 1,2 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$.

Annexe 5.A

Essais de séchage d'eau à différentes températures de l'air et présentation des bilans matière et enthalpique

Des essais ont été réalisés à différentes températures de l'air de séchage. Les températures de palier de la zone 2 sont rassemblées dans le tableau 5.A.1. Une augmentation de la température de l'air de séchage de 40 à 80 °C conduit à :

- une augmentation de la vitesse de séchage,
- une diminution de la durée de l'évaporation d'eau,
- une augmentation de la température de l'échantillon pendant la période de séchage à vitesse constante.

Température de l'air de séchage (°C)	Température au palier de la zone 2 (°C)
40	27,8
53	34,8
80	48,8

Tableau 5.A.1 : Séchage du coton mouillé sous différentes températures de l'air de séchage (vitesse de l'air = 0,8 m.s⁻¹).

De plus, des bilans matière et enthalpique sur l'échantillon pendant la période de séchage à vitesse constante ont été effectués afin de calculer les coefficients de transferts de chaleur et de matière. Ces données sont importantes lors d'une modélisation des phénomènes de séchage ou de la transformation de la solution de nitrate de fer nonahydraté. Ces bilans ont été réalisés en définissant les hypothèses suivantes :

- la surface de séchage reste indépendante du temps et la température du produit reste constante,
- le séchage est gouverné par la convection,
- l'humidité de l'air circulant dans le séchoir est fixée à 10⁻³ kg_{eau}/kg_{air sec}. Cette valeur correspond à l'humidité de l'air du réseau,
- les phases liquide et vapeur sont en équilibre à la surface de l'échantillon,

- l'humidité de l'air à l'interface est considérée comme l'humidité à saturation à la température du produit.

Pendant cette période de séchage à vitesse constante, le flux de chaleur apporté par l'air, $Q_{g \rightarrow l}$, compense le flux enthalpique nécessaire à l'évaporation de l'eau, Q_{evap} , soit :

$$Q_{g \rightarrow l} = h * A * (T_g - T_i) = Q_{\text{evap}} = m_w^0 * \Delta H_v \quad \text{Equation 5.A.1}$$

où h est le coefficient de transfert de chaleur surfacique par convection, A , la surface du support d'échantillon, T_g , la température de l'air de séchage, T_i , la température du coton mouillé pendant la période de séchage à vitesse constante, m_w^0 , le débit d'évaporation et ΔH_v , l'enthalpie de vaporisation de l'eau.

Dans cette équation, le débit d'évaporation m_w^0 peut être calculé à partir de la courbe de perte de masse du coton mouillé, tandis que l'enthalpie de vaporisation de l'eau, ΔH_v , est calculée à la température de l'eau au cours de la période de séchage à vitesse constante selon l'équation :

$$\Delta H_v = \Delta H_{v0} + T_i * (C_{pw}^g - C_{pw}^l) \quad \text{Equation 5.A.2}$$

où ΔH_{v0} est l'enthalpie de vaporisation de l'eau à la température de référence (298 K), C_{pw}^g et C_{pw}^l , les chaleurs massiques respectives de la vapeur d'eau et de l'eau liquide.

De plus, le débit d'évaporation m_w^0 permet de calculer le coefficient de transfert de matière, k_y , par la relation :

$$m_w^0 = k_y * A * (Y_i - Y_\infty) \quad \text{Equation 5.A.3}$$

où Y_i est l'humidité de l'air à l'interface et Y_∞ , l'humidité de l'air à l'entrée.

En effet, en considérant que les phases liquide et vapeur sont à l'équilibre à la surface de l'échantillon, l'humidité de l'air à l'interface est considérée comme l'humidité à saturation à la température du produit :

$$Y_i = Y^* = 0,622 * \frac{P_s}{P_T - P_s} \quad \text{Equation 5.A.4}$$

où P_s est la pression de vapeur saturante de l'eau et P_T , la pression totale de l'air.

La pression de vapeur saturante P_s est calculée à partir de l'équation suivante :

$$P_s = \exp\left(\frac{16,83 * T_i}{228,74 + T_i} + 6,4075\right) \quad \text{Equation 5.A.5}$$

Annexe 5.B

**Courbes de dérivée de la masse en fonction du temps
obtenues pour différentes températures de l'air – poudre de
nitrate de fer nonahydraté**

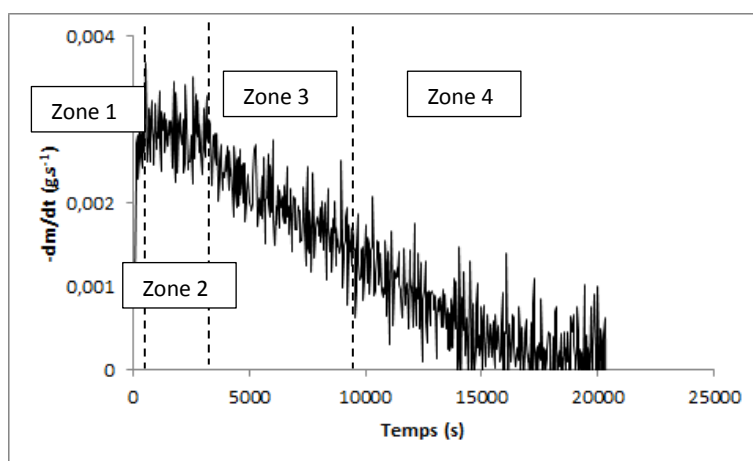


Figure 5.B.1 : Courbe de dérivée de la masse en fonction du temps - Poudre de nitrate de fer nonahydraté ($T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$).

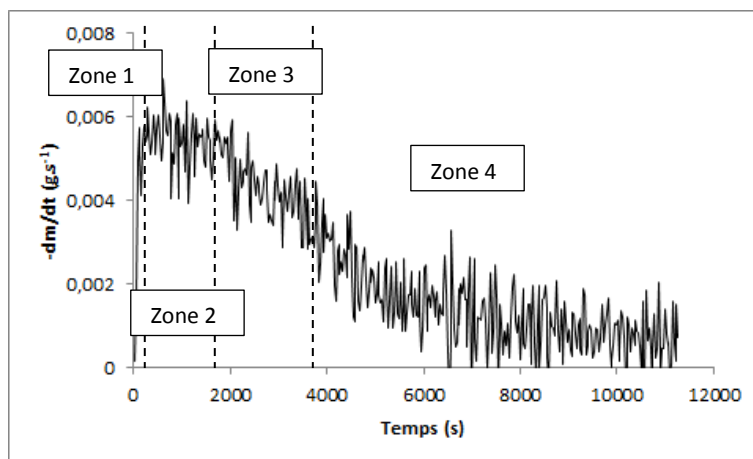


Figure 5.B.2 : Courbe de dérivée de la masse en fonction du temps - Poudre de nitrate de fer nonahydraté ($T = 53\text{ }^{\circ}\text{C}$).

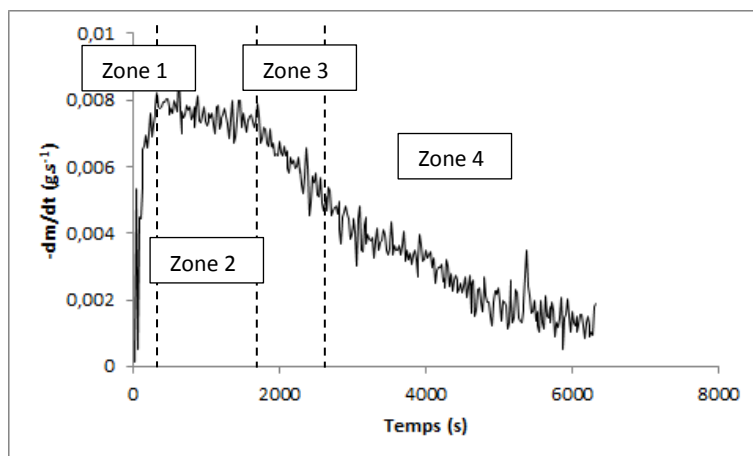


Figure 5.B.3 : Courbe de dérivée de la masse en fonction du temps - Poudre de nitrate de fer nonahydraté ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$).

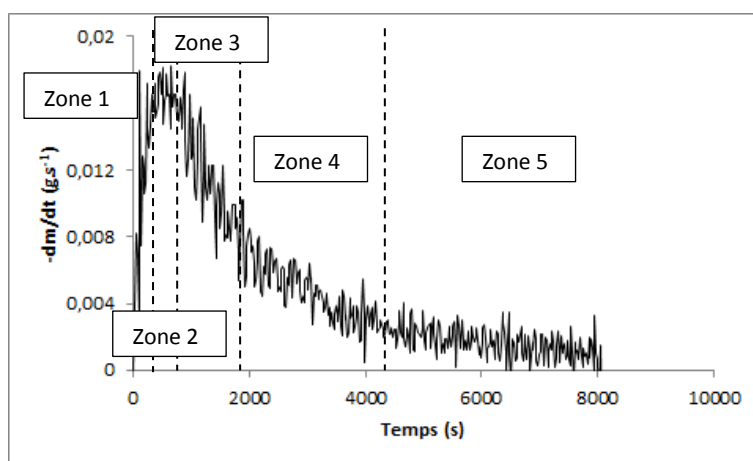


Figure 5.B.4 : Courbe de dérivée de la masse en fonction du temps - Poudre de nitrate de fer nonahydraté ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Annexe 5.C

Influence de la masse de l'échantillon sur le séchage de l'eau

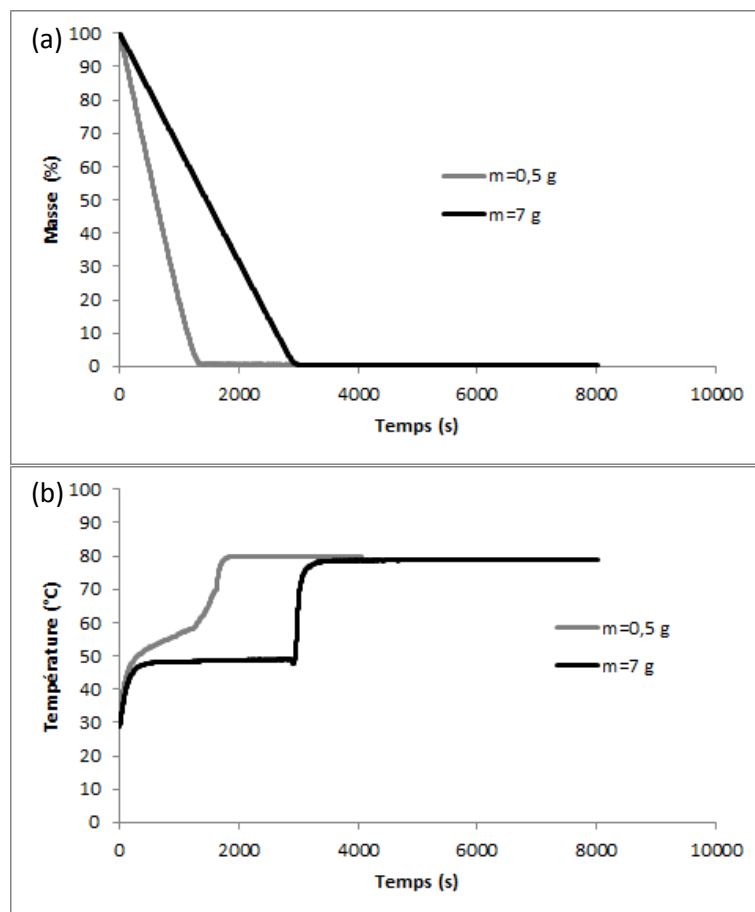


Figure 5.C.1 : Influence de la masse de l'échantillon. Evolution de la masse (a) et de la température de surface (b) en fonction du temps.

Annexe 5.D

Spectres infrarouge des échantillons de solution traités dans le four à moufle

Les spectres infrarouge des échantillons obtenus au cours des deuxième, troisième et quatrième étapes de la décomposition de la solution de nitrate de fer nonahydraté dans le four à moufle ainsi que ceux de la ferrihydrite (Mazzetti et Thistlethwaite, 2002) et de l'hématite de référence sont représentés sur les figures 5.D.1, 5.D.2. et 5.D.3.

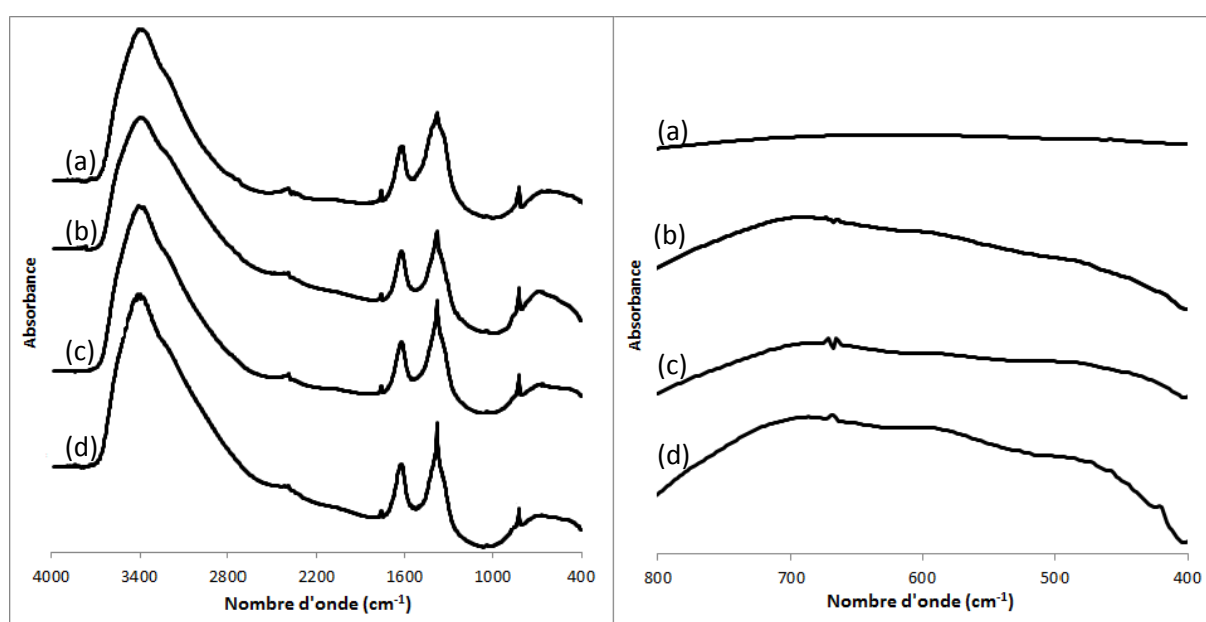


Figure 5.D.1 : Spectres infrarouge de la solution de nitrate de fer nonahydraté et des produits obtenus au cours de la deuxième étape : (a) Solution de nitrate de fer nonahydraté, (b) T= 100 °C, (c) T = 120 °C et (d) = 130 °C.

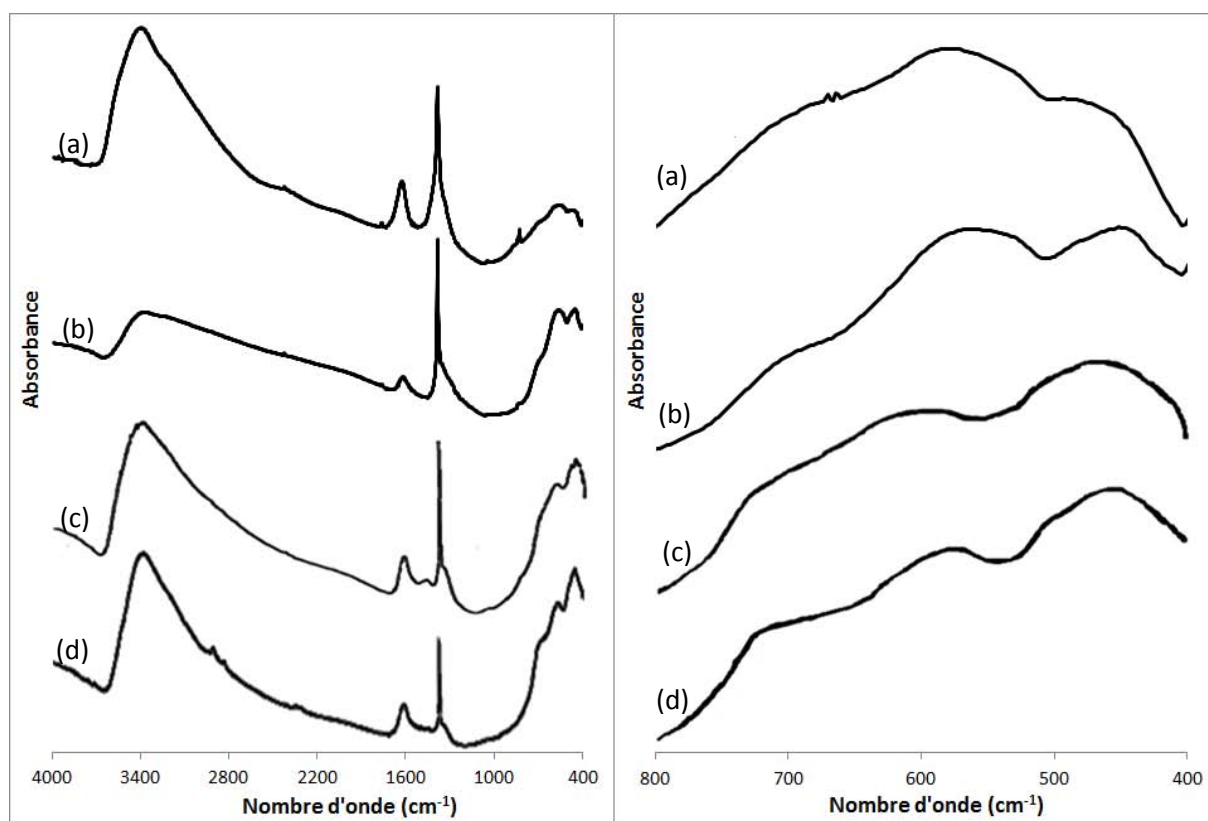


Figure 5.D.2 : Spectres infrarouge des produits obtenus au cours de la troisième étape et des ferrihydrites 2-line et 6-line : (a) T = 140 °C, (b) T= 150 °C, (c) ferrihydrite 2-line (Mazzetti et Thistlethwaite, 2002) et (d) ferrihydrite 6-line (Mazzetti et Thistlethwaite, 2002).

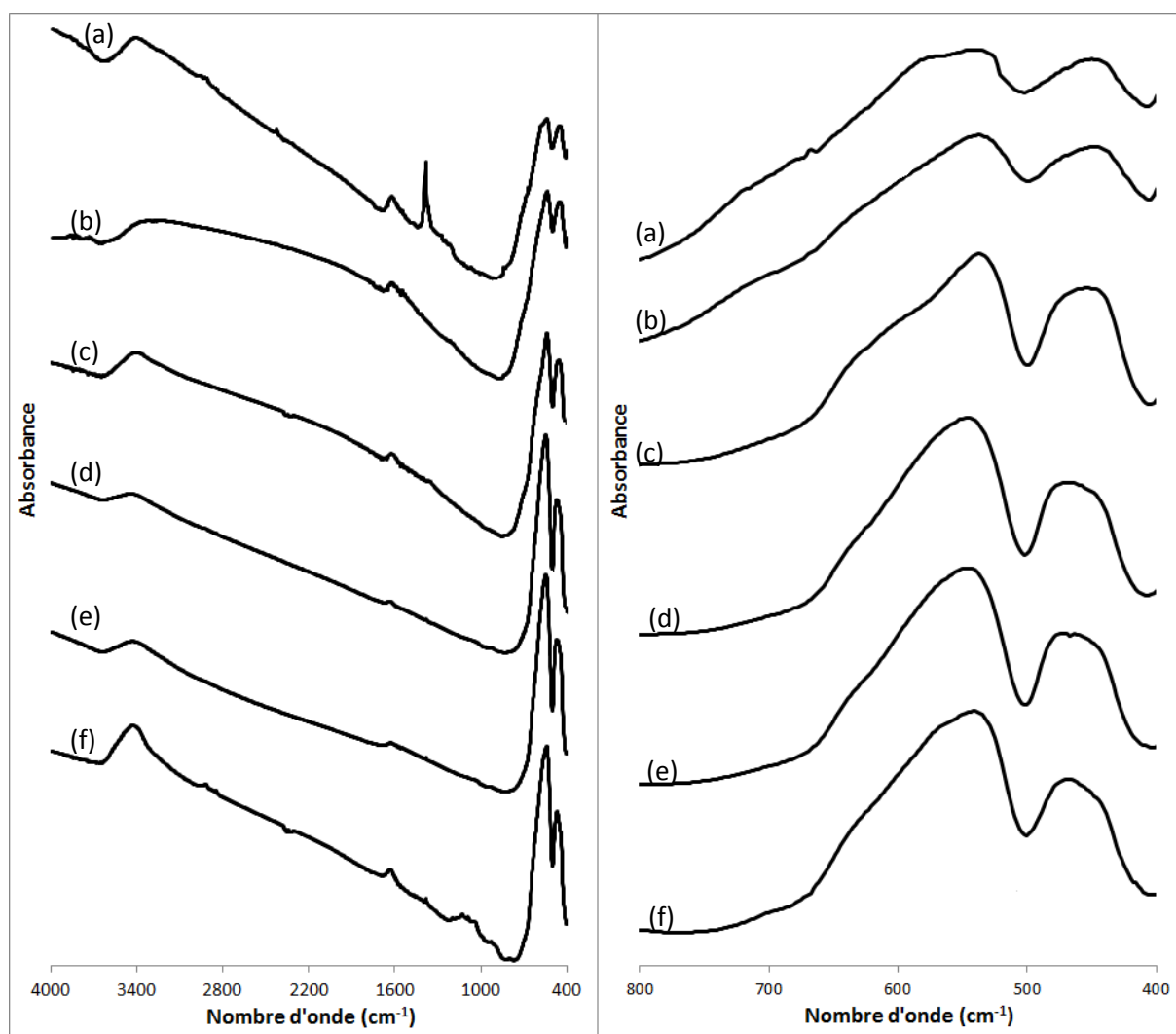


Figure 5.D.3 : Spectres infrarouge des produits obtenus au cours de la quatrième étape et de l'hématite de référence : (a) $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, (d) $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, (e) $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ et (f) hématite de référence.

Annexe 5.E

**Courbes de dérivée de la masse en fonction du temps
obtenues pour différentes températures de l'air – solution de
nitrate de fer nonahydraté dans la veine de séchage.**

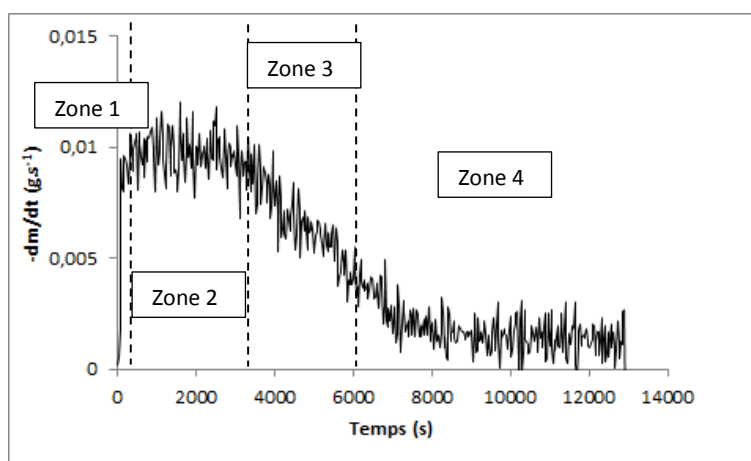


Figure 5.E.1 : Courbe de dérivée de la masse en fonction du temps - Solution de nitrate de fer nonahydraté ($T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$).

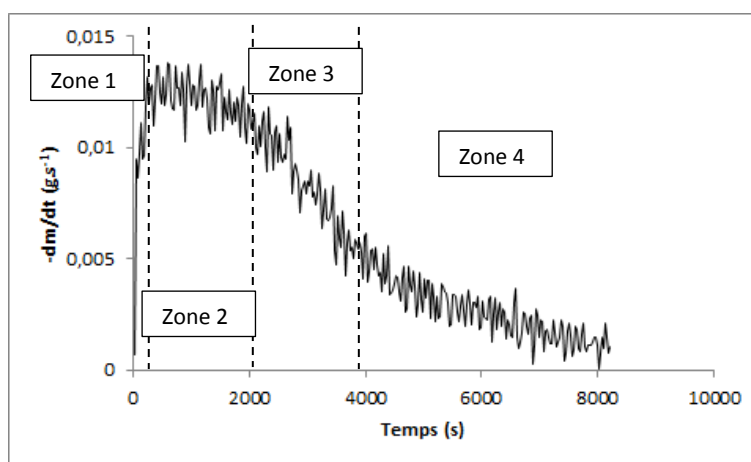


Figure 5.E.2 : Courbe de dérivée de la masse en fonction du temps - Solution de nitrate de fer nonahydraté ($T = 53\text{ }^{\circ}\text{C}$).

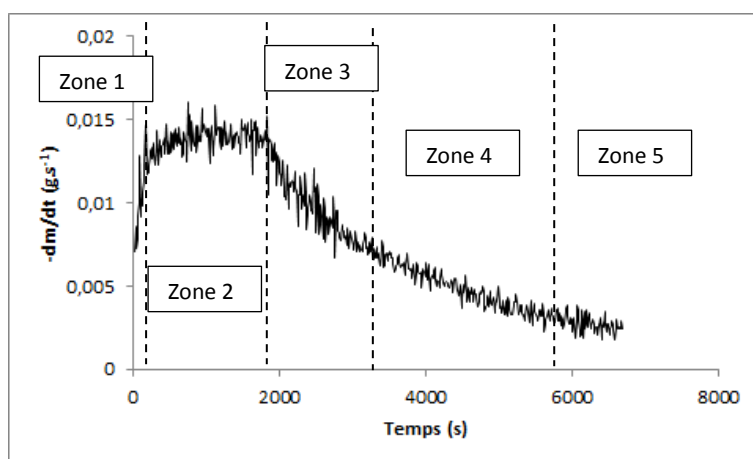


Figure 5.E.3 : Courbe de dérivée de la masse en fonction du temps - Solution de nitrate de fer nonahydraté ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$).

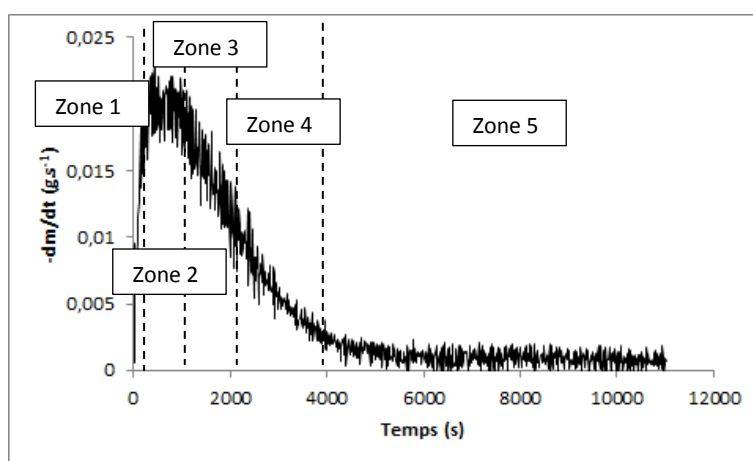


Figure 5.E.4 : Courbe de dérivée de la masse en fonction du temps - Solution de nitrate de fer nonahydraté ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Annexe 6.A

Méthodologie d'estimation des paramètres cinétiques sur Matlab

Nous avons réalisé l'identification des paramètres cinétiques du modèle volumique uniforme, c'est-à-dire l'énergie d'activation et le facteur de fréquence à partir de l'ensemble des données expérimentales obtenues pour une vitesse de montée en température de $1\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$. En effet, avec cette valeur nous pouvons considérer que l'écart entre la température du four et celle de l'échantillon est faible.

Pour la résolution de l'équation 6.12 du modèle volumique uniforme, nous avons utilisé le logiciel Matlab R2012.b. Il s'agit d'un environnement destiné à la modélisation et à la simulation numérique. Le langage flexible de Matlab permet donc de mettre en œuvre des algorithmes d'analyse numérique conduisant à la résolution de différents types d'équations tels que les équations différentielles et les équations aux dérivées partielles. Dans le cadre de cette étude, des algorithmes ont été programmés pour déterminer la cinétique de transformation de la ferrihydrite en hématite. Pour ce faire, la méthode d'estimation des moindres carrés non-linéaire a été utilisée. L'objectif de cette méthode est d'obtenir les paramètres cinétiques, énergie d'activation et facteur de fréquence, qui minimisent la somme des carrés des écarts entre valeurs calculées et valeurs expérimentales des degrés d'avancement.

Le traitement de l'équation 6.12, selon la méthodologie de calcul présentée ci-dessous, a conduit aux paramètres cinétiques suivants : une énergie d'activation de 17 kJ.mol^{-1} et un facteur de fréquence de $0,011\text{ s}^{-1}$.

Les variations du taux de conversion du solide en fonction de la température obtenues expérimentalement et prédites par le modèle sont représentées sur la figure 6.A.1. Cette comparaison nous permet de conclure que le modèle volumique uniforme est bien adapté pour représenter l'avancement de la réaction pour $1\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$.

D'autres simulations avec des vitesses de montée en température de 3, 5 et $10\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ ont été réalisées, en gardant les paramètres cinétiques identifiés pour une vitesse de montée en température de $1\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$. L'observation de la figure 6.A.2 montre que le modèle ne permet pas de présenter les résultats expérimentaux. En raison de la non prise en compte du retard

thermique observé au début de la réaction.

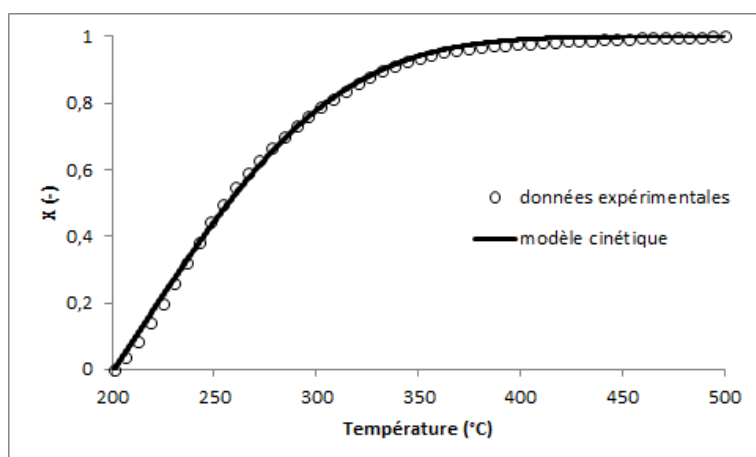


Figure 6.A.1 : Comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus pour une vitesse de montée en température de $1\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et le modèle volumique uniforme.

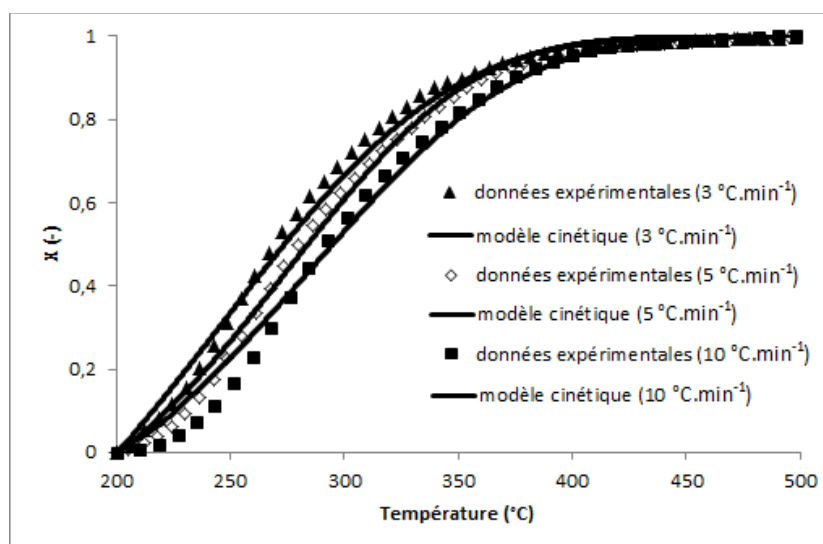


Figure 6.A.2 : Comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus avec des vitesses de montée en température de 3, 5 et $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et le modèle volumique uniforme.