



HAL
open science

Synthèse, propriétés physicochimiques et réactivité vis-à-vis de l'arsenic (III) et (V) de nanoparticules de magnétite fonctionnalisées par de l'amidon

Mbolantenaina Rakotomalala Robinson

► **To cite this version:**

Mbolantenaina Rakotomalala Robinson. Synthèse, propriétés physicochimiques et réactivité vis-à-vis de l'arsenic (III) et (V) de nanoparticules de magnétite fonctionnalisées par de l'amidon. Matériaux. Université de Lorraine, 2019. Français. NNT : 2019LORR0290 . tel-02559232

HAL Id: tel-02559232

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02559232v1>

Submitted on 30 Apr 2020

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



Université de Lorraine – Faculté des Sciences et Technologies
Ecole doctorale C2MP

Thèse présentée pour l'obtention du titre de

Docteur en Chimie de l'Université de Lorraine

Par

Mbolantenaina RAKOTOMALALA ROBINSON

Synthèse, propriétés physicochimiques et réactivité vis-à-vis de l'arsenic (III) et (V) de nanoparticules de magnétite fonctionnalisées par de l'amidon

Soutenue publiquement le 18 décembre 2019

Membres du jury :

Présidente :	Mme Marie-Odile SIMONNOT	Pr, Université de Lorraine
Rapporteurs :	Mme Nadine MILLOT	Pr., Université de Bourgogne
	M. Lotfi BESSAIS	Pr, Université Paris 12
Examineur	M. Samuel JOUEN	MCF, Université de Rouen
Directrice de thèse :	Mme Martine MALLET	MCF, Université de Lorraine
Co-directeur de thèse :	M. Romain COUSTEL	MCF, Université de Lorraine
Invité :	M. Mustapha ABDELMOULA	Dr, CNRS Nancy



Université de Lorraine – Faculté des Sciences et Technologies
Ecole doctorale C2MP

Thèse présentée pour l'obtention du titre de

Docteur en Chimie de l'Université de Lorraine

Par

Mbolantenaina RAKOTOMALALA ROBINSON

Synthèse, propriétés physicochimiques et réactivité vis-à-vis de l'arsenic (III) et (V) de nanoparticules de magnétite fonctionnalisées par de l'amidon

Soutenue publiquement le 18 décembre 2019

Membres du jury :

Présidente :	Mme Marie-Odile SIMONNOT	Pr, Université de Lorraine
Rapporteurs :	Mme Nadine MILLOT	Pr., Université de Bourgogne
	M. Lotfi BESSAIS	Pr, Université Paris 12
Examineur	M. Samuel JOUEN	MCF, Université de Rouen
Directrice de thèse :	Mme Martine MALLET	MCF, Université de Lorraine
Co-directeur de thèse :	M. Romain COUSTEL	MCF, Université de Lorraine
Invité :	M. Mustapha ABDELMOULA	Dr, CNRS Nancy

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement, LCPME (UMR 7564 CNRS-Université de Lorraine). Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Alain Walcarius, actuel directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli au sein de cette structure.

Mes premières pensées vont à Martine Mallet et Romain Coustel, respectivement directrice et co-directeur de thèse. J'aimerais les remercier de m'avoir sélectionné pour faire partie de cette merveilleuse aventure qu'est la thèse. Merci pour les différents conseils et pour toutes les heures que vous avez consacrées à diriger cette thèse.

Je suis aussi très reconnaissant envers Mustapha Abdelmoula, co-directeur officieux, de m'avoir fait découvrir la spectrométrie Mössbauer. J'ai vraiment apprécié les discussions que nous avons eu autour de cette technique.

Mes remerciements vont également aux membres du jury, à commencer par Mme Marie-Odile Simmonot d'avoir présidé la soutenance, ensuite à Mme Nadine Millot et Mr Lotfi Bessais d'avoir accepté d'être les rapporteurs et finalement à Mr Samuel Jouen d'avoir examiné ce travail.

J'exprime également toute ma gratitude à l'ensemble du personnel du LCPME, plus particulièrement aux membres de l'équipe CSI : Cédric Carteret, Manuel Dossot et Jérôme Grausem pour les analyses Raman et FTIR, et à Aurélien Renard pour les analyses XPS. Je remercie aussi Claire Genois pour l'ensemble des mesures effectuées en ICP-AES, Jean Paul Moulin et Gérard Paquot pour la réalisation de pièces sur mesure nécessaires au bon déroulement de mes expérimentations.

Je voudrais également adresser mes remerciements aux personnes extérieures qui ont contribué à ce travail, il s'agit de :

- Martin Drobek de l'IEM (UMR 5635 CNRS – Université de Montpellier)

- Corine bouillet de l'IPCMS (UMR 7504 CNRS – Université de Strasbourg)
- Liva Dzene de l'IS2M (UMR 7361 CNRS – Université Haute-Alsace)
- Sylvie Migot, Jaafar GHANBAJA et Ghouti Medjahdi de l'IJL (UMR 7191 CNRS – Université de Lorraine)
- Pierrick Durand du CRM2 (UMR 7036 CNRS – Université de Lorraine)
- Nadia Canilho du L2CM (UMR 7053 CNRS – Université de Lorraine)

Mes remerciements vont aussi à l'endroit de tous les doctorants, post-doctorants et stagiaires que j'ai pu côtoyer durant ces années.

Enfin je ne peux pas conclure sans remercier du fond du cœur mes parents, mes frères et ma femme qui ont su m'encourager surtout dans les moments de doute, je leur dédie cette thèse.

Table des matières

Liste des figures	vii
Liste des tableaux	xiii
Introduction générale.....	1

PARTIE I SYNTHÈSE, FONCTIONNALISATION ET CARACTÉRISATION DE LA MAGNÉTITE

Chapitre 1 Etat de l'art sur la magnétite nanométrique.....	9
1.1 Les nanoparticules	9
1.2 Bref aperçu sur les oxydes de fer.....	9
1.3 La magnétite	11
1.3.1 Propriétés	11
1.3.1.1 Propriétés structurales	11
1.3.1.2 Propriétés magnétiques	13
1.3.1.3 Propriétés électriques.....	17
1.3.2 Méthodes de synthèse.....	17
1.3.2.1 Synthèse par oxydation précipitation du Fe(II).....	18
1.3.2.2 Synthèse par coprécipitation du Fe(II) et du Fe(III)	19
1.3.3 Fonctionnalisation	20
1.3.3.1 Fonctionnalisation par des matériaux inorganiques	21
1.3.3.2 Fonctionnalisation par des matériaux organiques	21
1.3.3.3 Cas de la fonctionnalisation par l'amidon	21
1.3.4 Applications.....	23
1.4 Conclusion	24
Chapitre 2 Matériels et méthodes	25
2.1 Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules de magnétite	25

2.1.1	Réactifs de départ	25
2.1.2	Synthèse par oxydation-précipitation du fer (II)	25
2.1.2.1	Magnétite non fonctionnalisée	25
2.1.2.2	Magnétite fonctionnalisée par de l'amidon	26
2.1.2.3	Nomenclature	26
2.1.3	Synthèse par coprécipitation du fer (II) et fer (III)	26
2.1.3.1	Magnétite non fonctionnalisée	26
2.1.3.2	Magnétite fonctionnalisée par de l'amidon	27
2.1.3.3	Nomenclature	27
2.2	Techniques de caractérisation du solide	28
2.2.1	Microscopie électronique à transmission	28
2.2.1.1	Principe	28
2.2.1.2	Appareillage	29
2.2.2	Analyse thermogravimétrique	29
2.2.2.1	Principe	30
2.2.2.2	Appareillage	30
2.2.3	Diffraction des rayons X sur poudre	30
2.2.3.1	Principe	30
2.2.3.2	Appareillage	31
2.2.4	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	32
2.2.4.1	Principe	32
2.2.4.2	Appareillage	33
2.2.5	Spectroscopie Raman	33
2.2.5.1	Principe	33
2.2.5.2	Appareillage	34
2.2.6	Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	35
2.2.6.1	Principe	35

2.2.6.2	Appareillage.....	37
2.2.7	Spectrométrie Mössbauer.....	38
2.2.7.1	Principe.....	38
2.2.7.2	Effets de relaxation : le superparamagnétisme vue par spectrométrie Mössbauer	46
2.2.7.3	Appareillage.....	49
2.2.7.4	Dépouillement des spectres	50
2.2.8	Zétamétrie laser.....	50
2.2.8.1	Formation d'une charge de surface à l'interface solide-liquide d'un oxyde de fer en suspension.....	50
2.2.8.2	Potentiel zêta.....	51
2.2.8.3	Principe.....	52
2.2.8.4	Appareillage.....	53
Chapitre 3	Propriétés physiques et chimiques de la magnétite et de la magnétite fonctionnalisée.....	55
3.1	Etude par analyse thermogravimétrique.....	55
3.1.1	Magnétite obtenue par oxydation-précipitation	55
3.1.2	Magnétite obtenue par coprécipitation	57
3.2	Etude par microscopie électronique à transmission.....	58
3.2.1	Magnétite obtenue par oxydation-précipitation	58
3.2.2	Magnétite obtenue par coprécipitation	61
3.3	Etude par diffraction des rayons X sur poudre.....	63
3.3.1	Magnétite obtenue par oxydation-précipitation	63
3.3.2	Magnétite obtenue par coprécipitation	65
3.4	Etude par spectroscopie Raman.....	66
3.4.1	Magnétite obtenue par oxydation-précipitation	66
3.4.2	Magnétite obtenue par coprécipitation	68

3.5	Etude par spectrométrie Mössbauer	69
3.5.1	Magnétite obtenue par oxydation-précipitation	69
3.5.1.1	Mesures à température ambiante.....	69
3.5.1.2	Mesures en fonction de la température	72
3.5.1.3	Discussion	73
3.5.2	Magnétite obtenue par coprécipitation	77
3.6	Etude par spectroscopie infrarouge.....	82
3.6.1	Magnétite obtenue par oxydation-précipitation	82
3.6.2	Magnétite obtenue par coprécipitation	84
3.7	Etude par spectroscopie de photoélectron X	85
3.7.1	Magnétite obtenue par oxydation-précipitation	85
3.7.2	Magnétite obtenue par coprécipitation	87
3.8	Etude par zetametrie laser	88
3.9	Conclusion	90

PARTIE II ETUDE DE LA REACTIVITE DE LA MAGNETITE VIS-A-VIS DE L'ARSENIC

Chapitre 4	Revue bibliographique	95
4.1	L'arsenic.....	95
4.1.1	Structure atomique	95
4.1.2	Chimie de l'arsenic en milieu aqueux	95
4.1.3	Sources d'arsenic dans l'environnement	98
4.1.3.1	Sources d'origine naturelle.....	98
4.1.3.2	Sources d'origine anthropique.....	98
4.1.3.3	Contamination par l'arsenic et processus de mobilisation ...	98
4.1.4	Toxicité de l'arsenic.....	99
4.1.4.1	La toxicité aiguë	100
4.1.4.2	La toxicité chronique	100

4.1.5	Aspects règlementaires sur l'arsenic dans les eaux potables	100
4.1.6	Procédés d'élimination de l'arsenic	102
4.1.6.1	Élimination de l'arsenic par précipitation chimique	103
4.1.6.2	Élimination de l'arsenic par des procédés membranaires .	104
4.1.6.3	Élimination de l'arsenic par adsorption	105
4.2	Théories sur l'adsorption	105
4.2.1	Généralités	105
4.2.1.1	Terminologie et vue globale du phénomène d'adsorption...	105
4.2.2	Modélisation.....	106
4.2.2.1	Cinétique d'adsorption	106
4.2.2.2	Isotherme d'adsorption	107
4.3	Conclusion	109
Chapitre 5 Étude comparative de la réactivité de la magnétite et composite magnétite amidon obtenus par oxydation-précipitation et coprécipitation		111
5.1	Matériels et méthodes.....	111
5.1.1	Mode opératoire des expériences d'adsorption	111
5.1.2	Dosage des solutions d'arsenic avant et après adsorption	113
5.2	Résultats et discussion	114
5.2.1	Influence des paramètres physicochimiques sur l'adsorption de l'arsenic (V) et (III)	114
5.2.1.1	Influence de la dose d'adsorbant.....	114
5.2.1.2	Influence du temps de contact	117
5.2.1.3	Isotherme d'adsorption de l'arsenic (V) et (III)	120
5.2.1.4	Influence du pH	126
5.2.1.5	Influence de la présence d'ions compétiteurs.....	128
5.3	Conclusion	129
Conclusion générale et perspectives.....		131

Références bibliographiques	135
Annexe 1	149

Liste des figures

Figure 1.1 : Nature multidisciplinaire de la recherche autour des oxydes de fer (Cornell et Schwertmann, 2006).	10
Figure 1.2 : Structure cristalline de la magnétite au-dessus de la température de Verwey. Les sites tétraédriques sont représentés en bleu, et les sites octaédriques en orange.	12
Figure 1.3 : Arrangement des spins dans la magnétite (A Harris et coll., 2019).	13
Figure 1.4 : Représentation schématique des domaines magnétiques à l'intérieur de la magnétite massive polycristalline (Stefanita, 2008).....	14
Figure 1.5 : Réarrangement des domaines magnétiques sous l'action d'un champ magnétique extérieur (Callister et Rethwisch, 2013)	15
Figure 1.6 : Comportements magnétiques dérivés de la réduction de l'échelle des matériaux magnétiques (Thanh, 2012).....	16
Figure 1.7 : Représentation schématique de la barrière d'énergie E_B à franchir pour renverser l'aimantation (Lartigue, 2010).....	17
Figure 1.8 : Structures des deux homopolymères constitutifs de l'amidon. L'amylose est composée d'unités de D-Glucose liés par des liaisons glycosidiques α -1,4, formant une chaîne linéaire. Au contraire, l'amylopectine possède plusieurs ramifications en raison de la présence des liaisons α -1,6 en plus des liaisons α -1,4 (Eliasson, 2004).	22
Figure 1.9 : Publications scientifiques traitants des nanoparticules magnétiques en fonction des disciplines selon Scopus (Gendy et coll., 2018)	23
Figure 2.1 : Interactions du faisceau d'électrons incident avec l'échantillon et les différents signaux résultants (Andrews et coll., 2010).....	28
Figure 2.2 : Interaction du faisceau de rayons X d'énergie $h\nu$ avec les électrons du niveau 2p d'un atome quelconque d'un échantillon et les différentes énergies accompagnant le processus de photo-émission.....	36

Figure 2.3 : Processus impliqué dans l'effet Mössbauer (Rankin et coll. , 2013)	39
Figure 2.4 : Schéma de désintégration nucléaire du noyau Mössbauer ^{57}Fe (Rankin et coll. , 2013)	40
Figure 2.5 : Déplacement isomérique à température ambiante par rapport au fer α pour différents états d'oxydation et différents états de spin du ^{57}Fe (Greenwood , 1971)	43
Figure 2.6 : Effets des interactions hyperfines sur le spectre Mössbauer du ^{57}Fe : interaction monopolaire électrique (a), interaction quadripolaire électrique (b), interaction dipolaire magnétique (c) et interactions dipolaire magnétiques perturbées par une faible interaction quadripolaire électrique	46
Figure 2.7 : Spectres Mössbauer théoriques pour différents temps de relaxation établis selon le modèle de relaxation à deux niveaux pour un matériau magnétique à symétrie cubique possédant un axe de facile aimantation dans la direction $[1\ 0\ 0]$, la largeur des raies est de $0,2\ \text{mm s}^{-1}$ et le champ hyperfin est de $55\ \text{T}$ (Dormann et coll. , 1997)	48
Figure 2.8 : Représentation schématique d'un spectromètre Mössbauer pour des mesures en transmission (Rankin et coll. , 2013)	49
Figure 2.9 : Processus d'hydroxylation de la surface d'un oxyde métallique	51
Figure 2.10 : Illustration représentant la double couche électrique entourant une particule chargée négativement et évolution du potentiel électrique en fonction de la distance par rapport à la surface (Park et Seo , 2011)	52
Figure 2.11 : Variation typique du potentiel zêta d'un système colloïdal montrant le point isoélectrique et les zones de stabilité	52
Figure 3.1 : Thermogrammes des échantillons MOP à différentes valeurs de R et de l'amidon obtenus sous atmosphère inerte (N_2)	56
Figure 3.2 : Thermogrammes des échantillons MC à différentes valeurs de R et de l'amidon obtenus sous atmosphère inerte (N_2)	57
Figure 3.3 : Micrographies MET des échantillons MOP non fonctionnalisée R0 (a) et fonctionnalisée R10 (b) ; micrographies MET hautes résolutions des MOP non fonctionnalisée R0 (c) et fonctionnalisée R10 (d) ; clichés SAED des MOP non fonctionnalisée R0 (e) et fonctionnalisée R10 (f). L'insert dans la figure (a)	

donne la distribution de tailles des particules ajustée avec un profil log-normal.	59
Figure 3.4 : Micrographies MET des échantillons MC non fonctionnalisée R0 (a) et fonctionnalisée R10 (b) ; clichés SAED des MC non fonctionnalisée R0 (c) et fonctionnalisée R10 (d). L'insert dans la figure (a) donne la distribution des tailles des particules ajustée avec un profil log-normal.	62
Figure 3.5 : Diffractogrammes des échantillons MOP à différentes valeurs de R et diffractogrammes de référence pour la magnétite et la maghémite issues de la base de données JCPDS. La valeur au-dessus de la partie droite de chaque spectre représente la taille moyenne des cristallites en (nm) avec son écart-type calculé selon la formule de Scherrer en prenant en compte les pics (311) et (440).	63
Figure 3.6 : Diffractogrammes des MC à différentes valeurs de R et diffractogrammes de référence pour la magnétite et la maghémite issues de la base de données JCPDS. La valeur au-dessus de la partie droite de chaque spectre représente la taille moyenne des cristallites (en nm) avec son écart-type calculé selon la formule de Scherrer en prenant en compte les pics (220), (311), (400), (511) et (440).	65
Figure 3.7 : Spectres Raman des MOP à différentes valeurs de R et de l'amidon.	67
Figure 3.8 : Spectres Raman des MC à différentes valeurs de R et de l'amidon.	68
Figure 3.9 : Spectres Mössbauer à température ambiante pour des valeurs croissantes de R dans le cas des magnétite MOP. Les spectres sont ajustés en utilisant des profils lorentziens pour R0 et R0,31 et le modèle VBF de R1 à R10.	69
Figure 3.10 : Evolution du spectre Mössbauer en fonction de la température pour la MOP (R10). Les spectres sont ajustés en utilisant le modèle VBF (a) et le modèle lorentzien (b). Le spectre Mössbauer de la MOP (R1) à 15 K est donné à titre de comparaison.	72
Figure 3.11 : Evolution du spectre Mössbauer en fonction de la température pour les échantillons MC : R0 (a), R5 (b) et R10 (c)	78

Figure 3.12 : Spectres FTIR des MOP à différentes valeurs de R et de l'amidon.	82
Figure 3.13 : Spectres FTIR de l'amidon et de l'amidon après gélification à 90 °C.	83
Figure 3.14 : Spectres FTIR des MC à différentes valeurs de R et de l'amidon.	84
Figure 3.15 : Spectres XPS basses résolutions (0 – 1100 eV) (a), spectres XPS hautes résolutions des niveaux O 1s (b) et C 1s (c) des échantillons MOP à différentes valeurs de R et de l'amidon.	85
Figure 3.16 : Spectres XPS basses résolutions (0 – 1100 eV) (a), spectres XPS hautes résolutions des niveaux O 1s (b) et C 1s (c) des échantillons MOP à différentes valeurs de R et de l'amidon.	87
Figure 3. 17 : Variation du potentiel zêta en fonction du pH : échantillons MOP R(0, 0,31 et 1) et amidon gélatinisé (a), échantillons MC (R0, 0,31, 1 et 2) et amidon (b) dans une solution de KCl 10 ⁻³ M. Symboles : données expérimentales ; lignes : ajustements par une fonction sigmoïde.....	88
Figure 4.1 : Diagramme de Pourbaix de l'arsenic à 25 °C établi pour une concentration totale de 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ et à pression 1 bar (Pal, 2015).....	96
Figure 4.2 : Diagrammes de spéciation à 25 °C de l'arsenic en fonction du pH pour une concentration totale de 0,1 mmol L ⁻¹ et à force ionique fixée de 0,1 M construits avec le code Visual Minteq 3.1 (α : fraction molaire)	97
Figure 5.1 : Influence de la dose d'adsorbant sur : le pourcentage d'adsorption de l'As(V) (a), la quantité adsorbée d'As(V) par masse d'adsorbant (b), et la quantité adsorbée d'As(V) par masse de fer (c), par des échantillons de magnétite synthétisés à différentes valeurs de R synthétisées par oxydation-précipitation (gauche) et coprécipitation (droite) ; Symboles : données expérimentales ; Traits : aides visuelles (Espèce : As(V), C ₀ = 0,1 mmol L ⁻¹ , pH = 6, I = 0,1 M)	115
Figure 5. 2 : Evolutions de la quantité adsorbée en fonction du temps (a) pour des échantillons de magnétite à différentes valeurs de R synthétisées par	

oxydation-précipitation (gauche) et coprécipitation (droite); relations entre $\ln(q_e - q_t)$ vs. t selon le modèle cinétique de pseudo-premier ordre (b), relations entre t/q_t vs. t selon le modèle cinétique de pseudo-second ordre (c), Symboles : données expérimentales ; Traits : ajustements des modèles (Espèce : As(V), $C_0 = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $I = 0,1 \text{ M}$, dose d'adsorbant = $1,5 \text{ g L}^{-1}$) 118

Figure 5.3 : Isotherme d'adsorption de l'arsenic (V) (a) pour des échantillons de magnétite à différentes valeurs de R synthétisées par oxydation-précipitation (gauche) et coprécipitation (droite), relation C_e/q_e vs. C_e selon le modèle de Langmuir (b), relation $\ln(q_e)$ vs. $\ln(C_e)$ selon le modèle de Freundlich (c); Symboles : données expérimentales ; Traits : ajustements des modèles (Espèce : As(V), $C_0 = 0,02 - 0,54 \text{ mmol L}^{-1}$ $\text{pH} = 6$, $I = 0,1 \text{ M}$, dose d'adsorbant = $1,5 \text{ g L}^{-1}$) 121

Figure 5.4 : Isotherme d'adsorption de l'arsenic (III) (a) pour des échantillons de magnétite à différentes valeurs de R synthétisées par oxydation-précipitation (gauche) et coprécipitation (droite), relation C_e/q_e vs. C_e selon le modèle de Langmuir (b) et relation $\ln(q_e)$ vs. $\ln(C_e)$ selon le modèle de Freundlich (c) ; Symboles : données expérimentales ; Traits : ajustements des modèles (Espèce : As(III), $C_0 = 0,02 - 0,54 \text{ mmol}$, $\text{pH} = 6$, $I = 0,1 \text{ M}$, dose d'adsorbant = $1,5 \text{ g L}^{-1}$) 124

Figure 5.5 : Effet du pH sur l'adsorption de l'arsenic (V) (a) et de l'arsenic (III) (b) par des échantillons de magnétite à différentes valeurs de R synthétisées par oxydation-précipitation (gauche) et coprécipitation (droite) ; Symboles : données expérimentales ; Traits : aides visuelles (Espèces : As (V) et As(III), $C_0 = 0,1 \text{ mmol}$, $I = 0,1 \text{ M}$, dose d'adsorbant = $1,5 \text{ g L}^{-1}$)..... 126

Figure 5.6 : Influence de la présence d'ions compétiteurs sur le pourcentage d'adsorption en As(V) et (III) par des échantillons de MOP et MC à différentes valeurs de R (Espèces : As (V) et As(III), $C_0 = 0,1 \text{ mmol}$, $I = 0,1 \text{ M}$, dose d'adsorbant = $1,5 \text{ g L}^{-1}$) 128

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Récapitulatif des oxydes de fer connus (Cornell et Schwertmann, 2006).....	11
Tableau 3.1 : Détermination expérimentale du rapport R pour les échantillons MOP avec amidon par ATG.....	57
Tableau 3.2 : Détermination par ATG du rapport R pour les échantillons MC avec amidon.....	58
Tableau 3.3 : Paramètres hyperfins issus des ajustements des spectres enregistrés à température ambiante pour les échantillons de MOP.....	70
Tableau 3.4 : Paramètres hyperfins issus des ajustements des spectres enregistrés à différentes températures pour l'échantillon de MOP (R10), et du spectre de R1 à 15K.	76
Tableau 3.5 : Paramètres hyperfins issus des ajustements des spectres enregistrés à différentes températures pour l'échantillon de MOP (R10), et du spectre de R1 à 15K.	79
Tableau 4.1 : Normes actuelles pour l'arsenic dans l'eau potable dans quelques pays (Hassan, 2018).....	102
Tableau 5.1 : Paramètres cinétiques déterminés à partir des ajustements de données expérimentales par les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.....	119
Tableau 5.2 : Temps nécessaires pour atteindre 50 et 95% de la quantité adsorbée à l'équilibre	120
Tableau 5.3 : Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich obtenus par ajustement des données expérimentales de l'arsenic (V)	122
Tableau 5.4 : Valeurs de R_L basées sur le modèle de Langmuir et paramètres de Freundlich n_F pour l'adsorption de l'arsenic (V).....	123

Tableau 5.5 : Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich obtenus par ajustement des données expérimentales pour l'adsorption de l'arsenic (III)	125
Tableau 5.6 : Valeurs de R_L basées sur le modèle de Langmuir et paramètres de Freundlich n_F pour l'adsorption de l'arsenic (III)	125

Introduction générale

L'eau est l'une des ressources les plus importantes que l'être humain a exploité pour assurer sa subsistance. La majeure partie de l'eau sur terre est contenue dans les océans, les mers (~97,2 % du volume total d'eau disponible) et les calottes glaciaires (~2,2 % du volume total). La plupart de nos besoins en eau sont assurés par les cours d'eau, les lacs et les eaux souterraines, qui ne représentent qu'une quantité infime de l'eau disponible sur la planète (moins de 0,6 %) (Goel, 2006).

En raison de l'explosion démographique, très marquée dans le monde depuis la fin du XVIII^{ème} siècle, l'urbanisation et l'industrialisation croissantes, l'utilisation des ressources en eau a augmenté et a été inévitablement accompagnée de rejets ménagers agricoles et industriels « non maîtrisés ». La pollution de l'eau est ainsi devenue l'un des problèmes environnementaux les plus importants de ces dernières décennies. Les solides dissous, les colorants synthétiques, les eaux de ruissellement agricoles, les effluents industriels, les microorganismes pathogènes et les métaux lourds sont quelques-uns des polluants qui rendent l'eau insalubre (Goel, 2006). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de traces, leurs toxicités combinées à leurs aptitudes à la bio-accumulation dans les organismes les rendent dangereux. Leurs effets toxiques concernent notamment le système nerveux, le sang et la moelle osseuse (Tchounwou et coll., 2012). Les métaux lourds sont généralement cancérigènes. L'arsenic, le cadmium, le chrome, cuivre, le plomb, le mercure, le nickel et le zinc sont couramment rencontrés dans les eaux polluées (Sharma, 2014). Parmi ces métaux lourds, l'arsenic se classe au premier rang de la contamination la plus préoccupante au niveau mondial. On estime le nombre de personnes menacées par la contamination à l'arsenic à plus de 300 millions dans 70 pays (Hassan, 2018) dont une part importante se trouve dans les pays en voie de développement comme le Bangladesh, l'Inde, la Mongolie, l'Argentine et le Chili. En France une pollution récente inquiétante à l'arsenic a été révélée en

décembre 2018 dans la vallée de l'Orbiel (Aude) ; cette pollution est liée à l'arrêt de l'exploitation d'une ancienne mine en 2004 et à l'entreposage de plusieurs tonnes de résidus riches en arsenic lessivés par l'eau. Des taux d'arsenic supérieurs à 47 fois la norme ont en effet été mesurés dans les rivières (www.lemonde.fr, 2018).

Devant cette situation mondiale, les scientifiques s'efforcent constamment de proposer des procédés de dépollution de plus en plus performants, faciles à mettre en œuvre, économiques et respectueux de l'environnement. De nombreuses techniques de dépollution ont été ainsi développées pour l'élimination de l'arsenic dans les eaux destinées à la consommation et font appel à des processus chimiques ou physiques. Elles comprennent la précipitation chimique, les procédés membranaires et l'adsorption (**Pal**, 2015). Le procédé d'adsorption est considéré comme une des techniques parmi les plus prometteuses en raison de sa facilité de conception, sa flexibilité et de son efficacité. Le choix de l'adsorbant est alors un des paramètres essentiels à contrôler. La revue de la littérature sur les processus d'immobilisation de l'arsenic dans l'environnement, fait émerger les oxydes métalliques comme une classe particulièrement prometteuse de matériaux pour l'élimination de l'arsenic par adsorption (**Mohan et Pittman**, 2007). En effet les oxydes métalliques de fer, d'aluminium et de magnésium sont connus pour leur affinité vis-à-vis de l'arsenic dans les milieux naturels (**Welch et coll.**, 2000).

Dans la mise en œuvre pratique des procédés d'élimination de l'arsenic par processus d'adsorption, les coûts d'exploitation liés à la séparation et le recyclage ultérieur des adsorbants sont des éléments importants à prendre en compte. Les oxydes de fer magnétiques présentent donc un intérêt beaucoup plus important que les autres oxydes de par leurs propriétés magnétiques. En effet, la séparation induite par champ magnétique des adsorbants est présentée comme une méthode de séparation rentable en traitement des eaux car : (i) sa consommation énergétique est inférieure à celle des autres méthodes conventionnelles telles que la centrifugation, en particulier à grande échelle ; (ii) elle est dispensée des encrassements et des colmatages typiques des processus de filtration ; (iii) la vitesse de séparation magnétique peut être

beaucoup plus rapide que la sédimentation par gravité en contrôlant l'intensité du champ magnétique externe (Wang, 2016).

Parmi les oxydes de fer magnétiques, la magnétite Fe_3O_4 possède la plus grande aimantation à saturation la rendant plus facilement séparable que tous les autres oxydes par application d'un champ magnétique relativement faible (Cornell et Schwertmann, 2006). Cependant, l'utilisation de magnétite naturelle est limitée par son aire spécifique faible. Avec l'avènement des nanotechnologies, plusieurs groupes de recherches se sont intéressés à la synthèse de la magnétite en laboratoire avec comme objectif d'en contrôler la taille, la morphologie ou la cristallinité. Cet engouement provient du fait qu'à l'échelle nanométrique (1-100 nm) les matériaux présentent des propriétés physiques et chimiques très différentes de leurs homologues massifs. L'augmentation très importante de l'aire spécifique et l'amélioration significative de la réactivité sont les principaux bénéfices de l'échelle nanométrique (Sadegh et coll., 2017). Toutefois, les propriétés superficielles et magnétiques intrinsèques à la magnétite nanométrique conduisent inévitablement à l'agrégation des particules, réduisant la surface disponible à l'adsorption (Medvedeva et coll., 2013). Dans le cas spécifique de la magnétite qui contient du fer divalent, elle est de plus susceptible d'être oxydée réduisant son aimantation à saturation.

Afin de contrôler les processus d'agrégation et d'oxydation, la fonctionnalisation de la magnétite par des molécules organiques ou inorganiques est la stratégie généralement adoptée. L'utilisation de polysaccharides comme agent de fonctionnalisation a suscité beaucoup d'intérêt au regard de leur abondance, leur biocompatibilité ou encore leur innocuité vis-à-vis de l'environnement (Paraschiv et Tudose, 2010). La stabilité colloïdale des nanoparticules fonctionnalisées doit être aussi prise en compte lorsqu'elles sont utilisées en traitement des eaux. En effet les suspensions colloïdales très stables pourraient créer des difficultés pendant la séparation magnétique ce qui augmenterait le coût du procédé. L'utilisation de l'amidon comme agent de fonctionnalisation est prometteuse parce que non seulement il empêche les nanoparticules de s'agglomérer permettant de maintenir une capacité élevée d'adsorption mais

aussi la suspension de nanoparticules fonctionnalisées avec de l'amidon est moins stable permettant de séparer le matériau plus facilement après adsorption (An et coll., 2011).

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au développement de nanoparticules de magnétite fonctionnalisée par de l'amidon avec comme objectif final une application à l'élimination de l'arsenic par adsorption. Notre approche a tout d'abord consisté à comprendre le rôle que joue l'amidon sur la modification des propriétés microstructurales, structurales et magnétiques de la magnétite en réalisant une étude systématique de ces propriétés en fonction de la quantité d'amidon et de la méthode de synthèse de la magnétite. Ensuite la réactivité de la magnétite vis-à-vis de l'arsenic a été abordée, pour chaque méthode de synthèse, en comparant l'évolution de la réactivité de la magnétite nue et fonctionnalisée par de l'amidon. Les méthodes de synthèse ont finalement été comparées en termes d'efficacité vis-à-vis de l'élimination de l'arsenic.

Ce manuscrit est organisé ainsi en deux grandes parties.

La première partie est consacrée à la synthèse, la fonctionnalisation et à la caractérisation de nanoparticules de magnétite. Le premier chapitre se rapporte à l'état de l'art sur la magnétite nanométrique, et en particulier les propriétés structurales et magnétiques sont présentées. Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des protocoles de synthèse et de fonctionnalisation de la magnétite suivi de la description des techniques de caractérisation du solide. Enfin les résultats des analyses menées sur les nanomatériaux sont regroupés par technique de caractérisation dans le troisième chapitre.

La deuxième partie est quant à elle dédiée à l'étude de la réactivité des magnétites nues et fonctionnalisées vis-à-vis de l'arsenic (V) et (III). Cette partie commence par le quatrième chapitre qui est une revue bibliographique sur la contamination de l'eau par l'arsenic et les principales techniques existantes pour son élimination. Dans le même chapitre, les théories sur l'adsorption, plus particulièrement les modèles de cinétiques et d'isothermes, sont présentés. L'étude de la réactivité proprement dite est traitée dans le cinquième chapitre. L'influence de plusieurs paramètres physico-chimiques tels que la dose

d'adsorbant, le temps de contact, le pH, la concentration en arsenic à l'équilibre et la présence d'ions compétiteurs sur l'adsorption de l'arsenic est examinée.

.

PARTIE I

SYNTHESE, FONCTIONNALISATION ET

CARACTERISATION DE LA MAGNETITE

Etat de l'art sur la magnétite nanométrique

Ce chapitre résume l'état de connaissances au sujet des oxydes de fer et en particulier de la magnétite. Les propriétés de la magnétite ainsi que ses méthodes de synthèse et fonctionnalisation sont décrites avant de terminer par une présentation de ses principaux domaines d'application. Un accent est mis sur le changement des propriétés magnétiques de la magnétite en passant du matériau massif à un matériau de taille nanométrique.

1.1 LES NANOPARTICULES

On appelle nanoparticule une particule de taille comprise entre 1 et 100 nm. Le préfixe nano provient du grec « *vávog* » qui signifie « *nain* ». La taille nanométrique confère aux matériaux des propriétés physiques et chimiques uniques non rencontrées à l'échelle micro ou macroscopique, par exemple en termes de résistance mécanique, de propriétés magnétiques, ou encore de réactivité chimique (**Jr et Owens**, 2003). De nombreuses classes de matériaux sont ainsi étudiées à l'échelle nanométrique comme les métaux, les carbones, les oxydes métalliques, etc. Le spectre des applications potentielles est très large allant de l'électronique (composants en nanoélectronique ou optoélectronique), la catalyse ou encore le domaine biologique et médical (biocapteurs, diagnostics médicaux). La synthèse de nanoparticules métalliques a ainsi suscité un intérêt croissant au cours de ces deux dernières décennies.

1.2 BREF APERÇU SUR LES OXYDES DE FER

Les oxydes de fer sont des composés particulièrement intéressants à étudier pour leur abondance dans l'environnement, leur faible toxicité et pour certains

d'entre eux, leurs propriétés magnétiques. Ils présentent en outre une réactivité élevée vis-à-vis de nombreux polluants. Ces propriétés leur confèrent des applications dans des domaines extrêmement variés comme la médecine, l'industrie chimique, la chimie environnementale, etc (Figure 1.1).

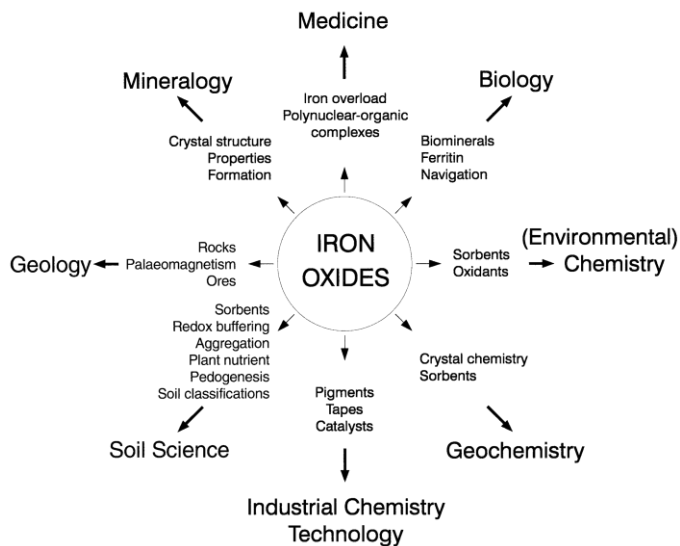


Figure 1.1 : Nature multidisciplinaire de la recherche autour des oxydes de fer (Cornell et Schwertmann, 2006).

Il existe 16 oxydes de fer connus (Tableau 1.1), le terme oxyde regroupant également les hydroxydes et les oxyhydroxydes. Les phases minérales à base de fer (III) sont très largement représentées, les plus fréquemment rencontrées étant la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Cornell et Schwertmann, 2006). Les phases minérales à base de fer (II) (FeO , rouilles vertes) sont beaucoup moins nombreuses en raison de l'instabilité du fer (II) en conditions oxydantes. La magnétite, oxyde mixte de fer (II) et fer (III) est toutefois largement représentée dans l'environnement, le processus d'oxydation étant cinétiquement lent à l'atmosphère.

Tableau 1.1 : Récapitulatif des oxydes de fer connus (Cornell et Schwertmann, 2006).

Oxydes	Hydroxydes et oxyhydroxydes
Magnétite Fe ₃ O ₄	Goethite α-FeOOH
Maghémite γ-Fe ₂ O ₃	Lépidocrocite γ-FeOOH
Hématite α-Fe ₂ O ₃	Akaganéite β-FeOOH
β-Fe ₂ O ₃	Schwertmannite Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) _z .nH ₂ O
ε-Fe ₂ O ₃	δ-FeOOH
Wüstite FeO	Feroxyhyte δ'-FeOOH
	FeOOH haute pression
	Ferrihydrite Fe ₅ HO ₈ .4H ₂ O
	Bernalite Fe(OH) ₃
	Fe(OH) ₂
	Rouilles vertes Fe _x ^{III} Fe _y ^{II} (OH) _{3x+2y-z} (A ⁻) _z ; A ⁻ = Cl ⁻ ou ½ SO ₄ ²⁻

1.3 LA MAGNETITE

Parmi les oxydes de fer, nous allons focaliser notre attention sur la magnétite, retenue dans cette étude pour son abondance, ses protocoles de synthèse bien établis et surtout ses propriétés magnétiques intéressantes. La magnétite doit en effet son nom du grec magnès qui signifie aimant.

1.3.1 Propriétés

1.3.1.1 Propriétés structurales

A température ambiante, la magnétite cristallise dans une structure spinelle inverse AB₂X₄ (groupe d'espace *Fd3m*, a = 8,396 Å) dans laquelle A et B représentent les cations et X les anions. Cette structure cristallographique est donc basée sur un réseau cubique faces centrées (cfc) d'anions O²⁻ dont un huitième des sites tétraédriques Td (notés A) est occupé par du Fe³⁺ et la moitié des sites octaédriques Oh (notés B) est occupée par du Fe²⁺ et Fe³⁺ en rapport égal (Kirschvink et coll., 2013) (Figure 1.2). La formule de la magnétite est écrite [Fe³⁺]_A[Fe²⁺Fe³⁺]_BO₄²⁻.

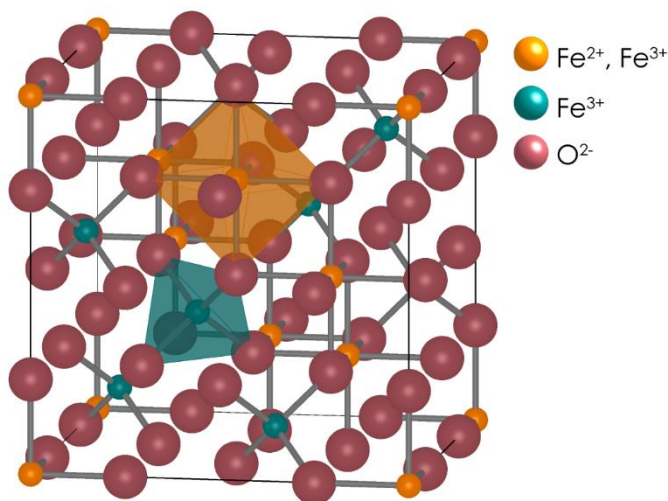


Figure 1.2 : Structure cristalline de la magnétite au-dessus de la température de Verwey. Les sites tétraédriques sont représentés en bleu, et les sites octaédriques en orange.

Au-dessous de la température de Verwey T_v (~ 120 K), la structure cubique ($a = b = c$) de la magnétite se déforme en une superstructure monoclinique (groupe d'espace Cc , $a = b \neq c$) (Perversi et coll., 2016).

Transformation topotactique de la magnétite

La magnétite se transforme en maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) par oxydation sous l'action de l'oxygène de l'air par exemple. C'est une oxydation totale et tous les atomes de fer (II) dans les sites octaédriques s'oxydent en fer (III). La réaction s'accompagne de la formation de lacunes (\square) pour compenser les charges créées.

La formule de la maghémite est $[\text{Fe}^{3+}]_A[\text{Fe}^{3+}_{5/3}\square_{1/3}]_B\text{O}_4^{2-}$ (Faivre, 2016). Cette formule souligne que la structure de la maghémite est semblable à celle de la magnétite mais avec des lacunes qui se situent préférentiellement dans les sites octaédriques. Par comparaison avec la magnétite, un site Oh sur six est vacant dans la maghémite. En fonction de la méthode de synthèse de la magnétite, les lacunes peuvent être réparties de manière partiellement ordonnée. Si l'oxydation de la magnétite n'est pas totale, le produit résultant peut être vu comme une solution solide intermédiaire entre la magnétite et la maghémite avec une formule $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ ($0 < \delta < 0,33$) où δ est appelé écart à la stœchiométrie.

Si les lacunes sont supposées être situées dans les sites octaédriques, la formule de la magnétite non stœchiométrique est la suivante $[\text{Fe}^{3+}]_A[\text{Fe}^{2+}_{1-3\delta}\text{Fe}^{3+}_{1+2\delta}\square_\delta]_B\text{O}_4^{2-}$ (Vandenberghe et coll., 2000).

1.3.1.2 Propriétés magnétiques

Les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} ont respectivement une structure électronique $3d^5$ et $3d^6$ conférant à ces espèces un spin total S égal respectivement à $5/2$ et 2 dont découlent les propriétés magnétiques de la magnétite. La magnétite est un matériau avec des propriétés ferrimagnétiques qui résultent d'un couplage antiferromagnétique entre 2 sous-réseaux magnétiques : celui des atomes de Fe(II) et Fe(III) en sites octaédriques et celui des atomes de Fe(III) en sites tétraédriques (Figure 1.3).

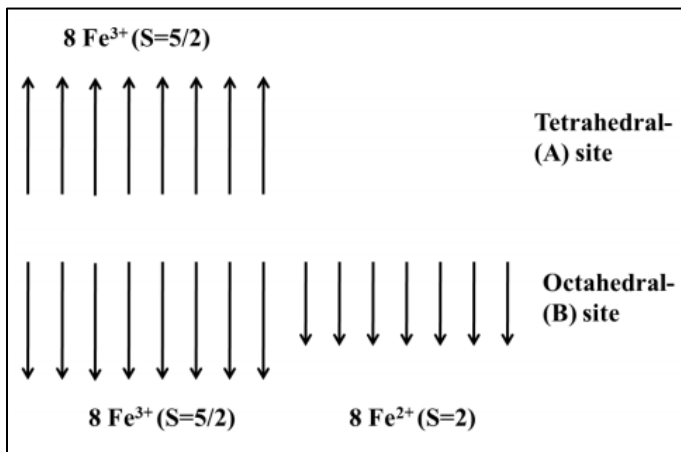


Figure 1.3 : Arrangement des spins dans la magnétite (A Harris et coll., 2019).

Cet ordonnancement des moments magnétiques résulte d'interactions d'échange qui tend à une aimantation uniforme. Néanmoins, l'interaction dipolaire magnétique qui résulte de l'interaction de chaque moment avec l'ensemble des autres moments de l'échantillon et qui est prépondérante aux grandes distances tend à limiter l'extension des domaines d'aimantation uniformes appelés domaines de Weiss (Lacheisserie, 2012) (figure 1.4).

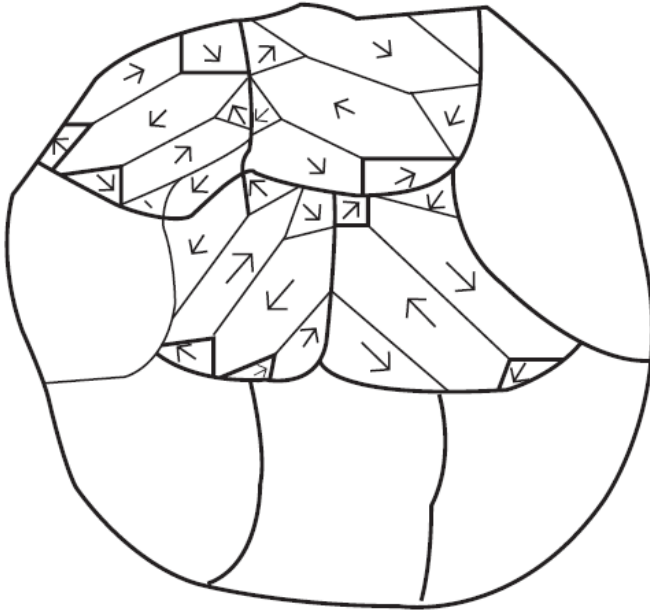


Figure 1.4 : Représentation schématique des domaines magnétiques à l'intérieur de la magnétite massive polycristalline (Stefanita, 2008).

Dans un domaine, les moments magnétiques des atomes sont figés dans une direction bien définie selon un certain ordre (**ordre magnétique à longue distance**). L'ordre magnétique ne pourra exister qu'en dessous d'une température T_c (température de Curie) au-delà de laquelle le système devient paramagnétique.

D'un domaine à l'autre, la direction des moments est différente de telle sorte que la somme vectorielle de tous les moments à l'échelle macroscopique est nulle. Les domaines sont séparés par les parois de Bloch, dans lesquelles l'orientation des moments passe progressivement de celle d'un domaine à celle d'un autre. A l'échelle macroscopique, la magnétite ne possède donc pas de moment magnétique permanent.

En présence d'un champ magnétique extérieur, les parois se déplacent, conduisant à un grossissement des domaines dont le moment est dans la même direction que le champ appliqué, et à la disparition progressive des autres jusqu'à ce que tous les moments deviennent parallèles au champ. A ce moment on atteint la saturation (figure 1.5).

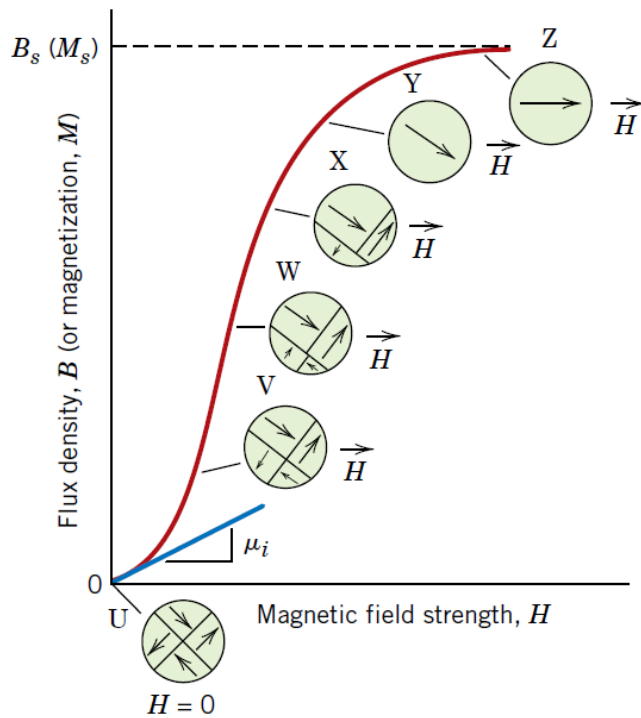


Figure 1.5 : Réarrangement des domaines magnétiques sous l'action d'un champ magnétique extérieur (Callister et Rethwisch, 2013)

Pour un cristal donné, on constate expérimentalement qu'on atteint plus facilement la saturation lorsque le champ est appliqué le long de certaines directions cristallographiques appelées **axes de facile aimantation**. Pour la magnétite, l'axe de facile aimantation est la direction [111] (anisotropie uniaxiale). La déviation du moment magnétique d'un angle (θ) par rapport à l'axe de facile aimantation conduit à une contribution positive à l'énergie du système E_{an}^{uni} appelée énergie d'anisotropie magnétique donnée par l'équation simplifiée (1.1) (Mørup et coll., 2010).

$$E_{an}^{uni} = KV \sin^2 \theta \quad (1.1)$$

Avec K la constante d'anisotropie qui peut avoir des contributions d'anisotropie magnétocristalline, d'anisotropie de forme, d'anisotropie de contrainte et d'anisotropie de surface, V le volume du cristal.

Propriétés magnétiques à l'échelle nanométrique

Pour un matériau magnétique donné, lorsque la dimension des particules est réduite en dessous d'une certaine valeur, la formation de domaines magnétiques

devient défavorable et il ne reste qu'un seul domaine qui peut être assimilé à un moment magnétique géant ou « macrospin » (figure 1.5).

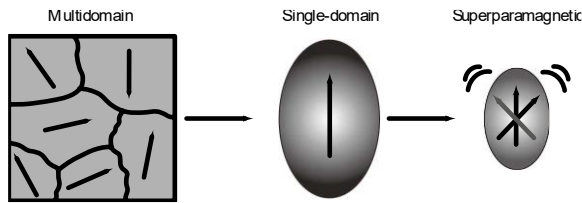


Figure 1.6 : Comportements magnétiques dérivés de la réduction de l'échelle des matériaux magnétiques (Thanh, 2012).

Il existe alors deux orientations stables de ce macrospin par rapport à l'axe de facile aimantation correspondant à $\theta = 0$ (spin up) et $\theta = \pi$ (spin down) où les énergies d'anisotropie magnétique sont nulles. Pour inverser l'aimantation, il faut franchir la barrière d'énergie $E_B = KV$ (figure 1.6). Selon la taille du monodomaine, l'énergie thermique $k_B T$ (avec k_B la constante de Boltzmann et T la température) peut être suffisante pour réorienter le macrospin entraînant sa fluctuation autour de l'axe de facile aimantation : c'est le phénomène de **relaxation superparamagnétique**. Le temps moyen entre deux renversements est appelé temps de relaxation et est donné par l'équation proposée par Néel (Néel, 1949) :

$$\tau_{RN} = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (1.2)$$

Le facteur pré-exponentiel τ_0 est appelé temps d'essai et sa valeur qui dépend du matériau considéré est dans la gamme de 10^{-9} - 10^{-12} s.

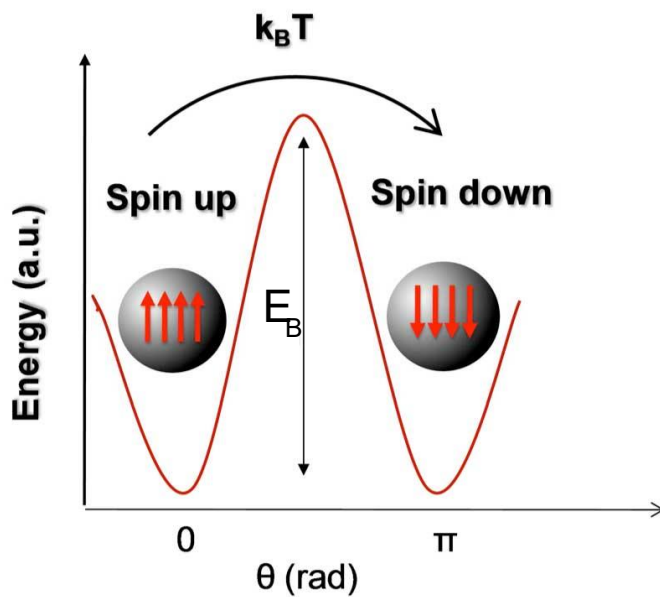


Figure 1.7 : Représentation schématique de la barrière d'énergie E_B à franchir pour renverser l'aimantation (Lartigue, 2010).

1.3.1.3 Propriétés électriques

Dans la magnétite, les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont distribués aléatoirement dans les sites octaédriques. Des sauts électroniques entre ces deux types d'ions $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$ interviennent dans les sites Oh à température ambiante et expliquent la bonne conductivité de la magnétite à cette température (10^{-4} - $10^{-5} \Omega^{-1} m^{-1}$) (Verwey et Haayman, 1941). L'existence de ces sauts électroniques conduit à dire généralement que le fer dans les sites octaédriques de la magnétite possède une valence moyenne de 2,5+. Lors du refroidissement de la magnétite en dessous de la température dite de Verwey (T_V), les sauts électroniques cessent d'exister et les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} s'arrangent de façon régulière et la conductivité de la magnétite se trouve ainsi réduite de deux ordres de grandeur.

1.3.2 Méthodes de synthèse

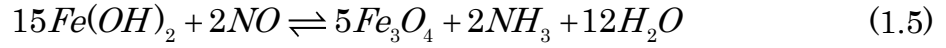
De nombreux travaux de recherche ont été consacrés à la synthèse de nanoparticules de magnétite Fe_3O_4 en laboratoire afin d'obtenir un contrôle approprié de la taille, de la forme, de la cristallinité et des propriétés magnétiques des particules. A ce jour, il existe trois voies de synthèse majeures de la magnétite, à savoir les voies physique, chimique et biologique mais la voie chimique est de loin la plus utilisée (Koo et coll., 2019). La voie chimique a l'avantage de permettre la synthèse de la magnétite dans un temps relativement

court avec des équipements simples de laboratoire. De nombreuses méthodes de synthèse par voie chimique sont décrites dans la littérature, entre autres la synthèse par oxydation-précipitation, par coprécipitation, par microémulsion, par décomposition thermique, hydrothermale, par procédés sol-gel, par méthode polyol, etc. (**Laurent et coll.**, 2008). Deux méthodes ont été choisies durant ce travail : l'oxydation-précipitation et la coprécipitation et elles seront présentées plus en détail ci-après.

1.3.2.1 **Synthèse par oxydation précipitation du Fe(II)**

Cette méthode est décrite par Schwertmann comme une méthode de choix pour synthétiser une magnétite très proche de la stœchiométrie (**Cornell et Schwertmann**, 2006). Elle repose sur l'oxydation partielle du Fe(II) en solution suivie de la coprécipitation du Fe(III) obtenu avec le Fe(II) déjà présent par une base. La solution de Fe(II) est généralement obtenue par dissolution de sulfate ferreux (FeSO_4), l'oxydation partielle est réalisée à l'aide de nitrate de potassium (KNO_3) et la précipitation, par de la potasse (KOH). L'ajout de nitrate et de potasse est réalisé simultanément en goutte à goutte. La réaction est réalisée à 90 °C sous atmosphère inerte. Les cristaux de magnétite obtenus sont de forme cubique dont la taille varie de 50 à 200 nm. D'un point de vue historique, **Baudisch et Welo** (1925) ont synthétisé pour la première fois la magnétite en étudiant la réduction des ions nitrate par l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$. **David et Welch**, (1956) ont ensuite repris l'idée pour la synthèse de magnétite qui repose sur la formation *in situ* de l'hydroxyde ferreux suivie d'une réaction d'oxydation précipitation par le nitrate en ajoutant une solution de sulfate de fer dans une solution de nitrate mélangée à de la potasse. C'est de cette dernière méthode dont Schwertmann s'est inspiré pour son mode de synthèse largement utilisée actuellement en intervertissant l'ordre d'ajout des réactifs (mélange nitrate/potasse dans la solution de Fe(II) et non l'inverse). La formation de la magnétite par oxydation précipitation du Fe(II) est un processus complexe et son mécanisme réactionnel est encore sujet à débat. **Sugimoto et Matijević**, (1980) ont proposé un schéma simplifié (équations (1.3) à (1.5)) pour expliquer la formation de la magnétite à partir des réactions de l'hydroxyde ferreux

Fe(OH)₂ avec du nitrate NO₃⁻ et les intermédiaires réactionnels tels que le nitrite NO₂⁻ et le monoxyde d'azote NO.

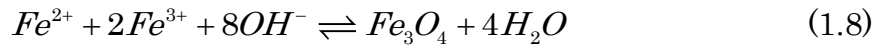


Plus récemment, **Luengo et coll.**, (2016) et **Mos et coll.**, (2018) ont proposé la formation de la rouille verte (RV) comme intermédiaire réactionnel après oxydation partielle du Fe(II) en Fe(III).



1.3.2.2 Synthèse par coprécipitation du Fe(II) et du Fe(III)

Cette méthode connue sous le nom de procédé Massart (**Massart**, 1981) est actuellement la plus employée pour la synthèse de la magnétite en laboratoire. Bien que rapportée initialement pour la synthèse de la maghémite, on peut arrêter la synthèse à l'étape intermédiaire au cours de laquelle la magnétite est formée. La méthode consiste en la coprécipitation alcaline d'ions Fe(II) et Fe(III) (rapport molaire 1 : 2) solubilisés initialement en milieu acide pour éviter la précipitation des hydroxydes amorphes et non magnétiques. L'équation bilan de la réaction est donnée par :



La taille des particules obtenues de l'ordre d'une dizaine de nanomètre dépend des conditions expérimentales mais est généralement inférieure à celle de la magnétite obtenue par oxydation précipitation (**Jolivet et coll.**, 2004). La maîtrise de la stoechiométrie de la magnétite est plus complexe lors de la synthèse par coprécipitation (**Gnanaprakash, Mahadevan, et coll.**, 2007). La formation de phases minoritaires telles que la goethite et la maghémite, conjointement à la magnétite sont couramment rapportées (**Mascolo et coll.**, 2013 ; **Roth et coll.**, 2015). Une des hypothèses pour expliquer ces résultats

pourrait être l'oxydation non parfaitement maîtrisée des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} au cours de la synthèse conduisant à un écart sur le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} < 0,5$. Compte tenu de l'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} avant l'addition alcaline, un rapport molaire initial de $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ de 2:3 est considéré comme idéal si la réaction est réalisée à l'atmosphère ambiante (**Khalafalla et Reimers**, 1980). Une approche alternative consiste à utiliser un rapport de 1:2 mais en réalisant la réaction sous atmosphère inerte d'azote (**Wooding et coll.**, 1991). En outre, l'utilisation de bases fortes comme la soude (NaOH), les hydroxydes de potassium (KOH) ou de lithium (LiOH) peut conduire à la formation de composés non magnétiques et l'utilisation d'une base moins forte comme l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) est préconisée (**Gribanov et coll.**, 1990). Enfin la température et la vitesse d'ajout de la base influent sur la taille des nanoparticules, l'élévation de la température et l'augmentation de la vitesse d'ajout de la base conduisant généralement à la diminution de la taille des nanoparticules (**Gnanaprakash, Mahadevan, et coll.**, 2007 ; **Gnanaprakash, Philip, et coll.**, 2007). Les nanoparticules de magnétite sont très sensibles à l'oxydation et elles se transforment *in fine* en maghémite au contact de l'air (**Rümenapp et coll.**, 2015). Il n'est pas certain que dans les références citées, la stœchiométrie Fe_3O_4 soit exacte.

1.3.3 Fonctionnalisation

Historiquement, la fonctionnalisation de surface des matériaux a été étudiée en premier lieu pour obtenir des suspensions colloïdales stables dans le temps (**Laurent et coll.**, 2008). Actuellement, la fonctionnalisation des nanoparticules a pour objectif d'apporter de nouvelles fonctionnalités aux nanoparticules notamment avec des applications dans le domaine du biomédical (**Gupta et Gupta**, 2005 ; **Laurent et coll.**, 2008).

Les nanoparticules de magnétite nues ont tendance à s'agglomérer en raison des interactions entre dipôles magnétiques, des forces de Van der Waals et des énergies superficielles élevées (**Schulz et coll.**, 2009). De plus, elles sont sujettes à l'oxydation à l'air, ce qui entraîne des modifications de leurs propriétés magnétiques et de surface. Des stratégies ont ainsi été élaborées afin de limiter à la fois les processus d'agglomération des particules et conserver une aire spécifique donc une réactivité élevée et aussi de limiter l'oxydation de surface

de la magnétite. La fonctionnalisation de la surface de la magnétite est généralement l'approche adoptée. En outre, la fonctionnalisation apporte de nouvelles propriétés intéressantes à la magnétite.

Les matériaux utilisés pour la fonctionnalisation de la magnétite peuvent être divisés en deux catégories : les matériaux inorganiques et les matériaux organiques (Altavilla et Ciliberto, 2017).

1.3.3.1 **Fonctionnalisation par des matériaux inorganiques**

Dans cette catégorie sont inclus de nombreux matériaux inorganiques tels que la silice (Zhang et coll., 2007), l'or (Bell et coll., 2017) ou encore le phosphate (Daou et coll., 2007). Ces molécules ont été greffées à la surface des nanoparticules de magnétite non seulement pour limiter leur oxydation mais aussi pour modifier la réactivité vis-à-vis de certains ligands et de biomolécules.

1.3.3.2 **Fonctionnalisation par des matériaux organiques**

Cette catégorie inclue aussi bien les tensioactifs que les polymères. Les molécules organiques peuvent être chimiquement liées par des liaisons covalentes ou physiquement adsorbées sur les nanoparticules magnétiques en formant une couche protectrice et créent des répulsions électriques ou stériques entre les particules (Lu et coll., 2007). Les tensioactifs utilisés dans la fonctionnalisation de la magnétite comprennent notamment l'acide oléique (Muthukumaran et Philip, 2016), l'hydroxyde de tétraméthylammonium (Andrade et coll., 2012), l'acide citrique (de Sousa et coll., 2013) et la lécithine de soja (Li et coll., 2003). Ces tensioactifs limitent l'agrégation des NP. De nombreux polymères ont été utilisés pour fonctionnaliser la magnétite, on peut citer le dextran (Linh et coll., 2018), l'amidon (Chang et coll., 2011), le polyéthylène glycol (Anbarasu et coll., 2015), le polyvinyl alcool (Arévalo et coll., 2017), etc.

1.3.3.3 **Cas de la fonctionnalisation par l'amidon**

L'amidon a été choisi comme agent de fonctionnalisation de la magnétite dans le cadre de cette thèse. L'amidon est le deuxième biopolymère le plus abondant après la cellulose. Du point de vue technologique, l'amidon est attrayant du fait de son faible coût, sa non toxicité et de sa biocompatibilité (Ahmed et coll., 2012).

La structure complexe de l'amidon (figure 1.8), qui est composé d'amylopectine mélangé avec une petite fraction d'amylose, présente d'importants avantages dans la chimie de matériaux.

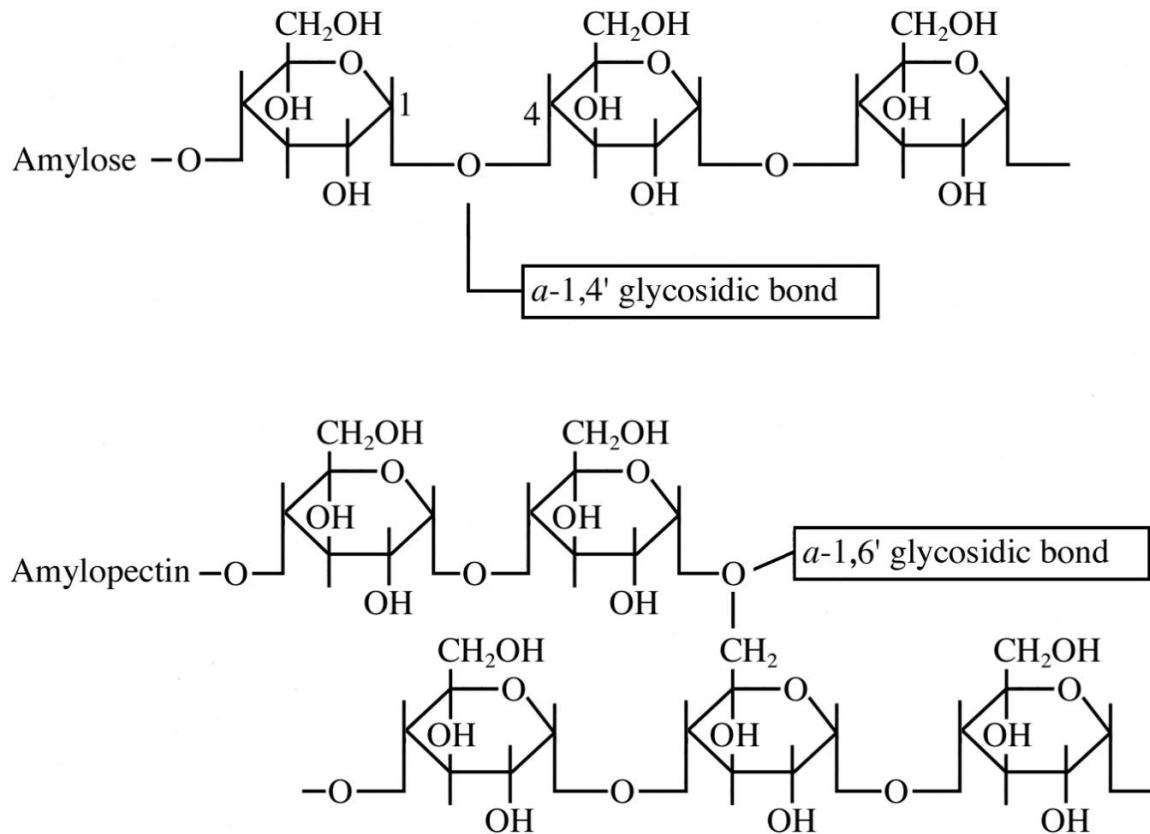


Figure 1.8 : Structures des deux homopolymères constitutifs de l'amidon. L'amylose est composée d'unités de D-Glucose liés par des liaisons glycosidiques α -1,4, formant une chaîne linéaire. Au contraire, l'amylopectine possède plusieurs ramifications en raison de la présence des liaisons α -1,6 en plus des liaisons α -1,4 (Eliasson, 2004).

L'une des caractéristiques remarquables de l'amidon est sa capacité à gélifier en solution aqueuse entre 50-80°C créant un environnement hydrophile avec de multiples sites de coordination capable de lier et de stabiliser les particules d'oxydes et/ou d'hydroxydes (Visinescu et coll., 2010). Il existe quelques travaux sur la fonctionnalisation de la magnétite par l'amidon dans la littérature. La magnétite fonctionnalisée par de l'amidon a notamment été utilisée pour l'adsorption de la tétracycline (Okoli et Ofomaja, 2018), de l'acide perfluorooctanoïque (Gong et coll., 2016), de l'arsenic (An et coll., 2011 ; Liang et coll., 2012) et du chrome (Singh et coll., 2016) ; comme agent de contraste en IRM (Kim et coll., 2003) ; pour la purification de amylase bactérien (Paul et coll.,

2015) et pour l'hyperthermie (Kim et coll., 2006). Ces différents travaux sont axés sur l'étude de la réactivité des NP fonctionnalisées. A notre connaissance, les données sur la compréhension de l'effet de l'amidon sur les propriétés structurales et magnétiques de la magnétite sont anecdotiques.

1.3.4 Applications

Les domaines d'applications des nanoparticules de magnétite nue ou fonctionnalisées sont très nombreux et incluent une pléthore de domaines multidisciplinaires de la science et de l'ingénierie, dominés par trois domaines scientifiques : la physique, la chimie et la science des matériaux (figure 1.9).

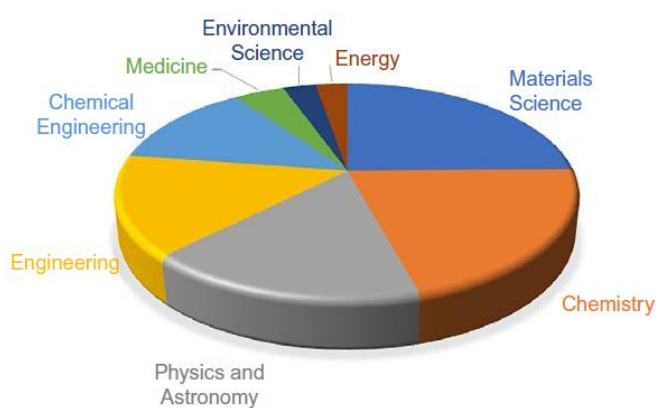


Figure 1.9 : Publications scientifiques traitant des nanoparticules magnétiques en fonction des disciplines selon Scopus (Gendy et coll., 2018)

Dans le domaine biomédical, les nanoparticules de magnétite sont utilisées pour l'hyperthermie magnétique, dans l'imagerie par résonance magnétique (IRM), le transport et le relargage des médicaments (Gupta et Gupta, 2005), etc. Dans le domaine de l'énergie, elles sont considérées comme d'excellents matériaux pour la fabrication d'électrodes dans les technologies de stockage d'énergie (Frey et coll., 2009). L'enregistrement magnétique est aussi l'une des applications où elles ont un grand potentiel, notamment dans les disques durs présentant une taille moyenne de 10 nm par domaine magnétique (Almeida et coll., 2014). Dans le domaine de la catalyse, elles jouent un rôle important en tant que nanocatalyseurs pour la dégradation des polluants organiques par des réactions chimiques de type Fenton, ou en tant que supports de catalyseur, avec l'avantage d'être facilement collectées par séparation magnétique et ensuite de pouvoir être réutilisées (Wang et Astruc, 2014). De plus, lorsqu'elle est

fonctionnalisée avec des agents appropriés, la magnétite présente une capacité d'adsorption plus élevée que nue vis-à-vis de l'élimination des contaminants de l'eau et de l'air (Husnain et coll., 2018 ; Su, 2017).

1.4 CONCLUSION

Dans ce chapitre ont été présentés les oxydes de fer avec une attention particulière portée à la magnétite. Au regard des applications de la magnétite dans divers domaines, une bonne connaissance de ses propriétés sont nécessaires, en particulier les propriétés structurales et magnétiques. Il a été établi que le changement de température ou l'oxydation de la magnétite peut conduire à un changement structural (transition de Verwey et transformation topotactique) entraînant la modification de ses propriétés. Aussi, les propriétés magnétiques sont très sensibles à la variation de taille. Le passage du matériau massif au matériau nanométrique entraîne l'apparition du phénomène de superparamagnétisme. L'étude bibliographique a permis de sélectionner deux méthodes de synthèse de la magnétite : l'oxydation précipitation du Fe(II) qui conduit à une magnétite proche de la stœchiométrie et la coprécipitation du Fe(II) et Fe(III) où la maîtrise de la stœchiométrie est toutefois plus complexe mais peut être maîtrisée sous réserve de l'utilisation de réactifs bien déterminés, comme par exemple l'utilisation d'une base faible et en effectuant la synthèse sous atmosphère inerte. Les nanoparticules de magnétite ont toutefois tendance à s'agglomérer et à s'oxyder en présence de l'air et la stratégie pour limiter ces processus est la fonctionnalisation de surface. L'utilisation de l'amidon comme agent de fonctionnalisation est prometteuse de par son abondance, sa biocompatibilité ou encore de son innocuité vis-à-vis de l'environnement.

Matériels et méthodes

Dans ce chapitre sont présentés dans un premier temps les protocoles de synthèse de la magnétite et de la magnétite fonctionnalisée par de l'amidon selon la méthode par oxydation-précipitation du fer (II) et la méthode par coprécipitation du fer (II) et fer (III). Nous décrivons dans un second temps les techniques de caractérisation du solide utilisées au cours de l'étude.

2.1 SYNTHÈSE ET FONCTIONNALISATION DE NANOPARTICULES DE MAGNETITE

Deux méthodes de synthèse de la magnétite ont été appliquées pour leur facilité de mise en œuvre : la méthode par oxydation-précipitation du fer (II) et la méthode par coprécipitation du fer (II) et fer (III).

2.1.1 Réactifs de départ

Les réactifs de départ sont de qualité analytique et proviennent de plusieurs fournisseurs. Le sulfate ferreux heptahydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) provient de Fisher Chemical, le chlorure ferrique hexahydraté ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et l'amidon de Sigma-Aldrich, le nitrate de potassium (KNO_3) de Merck, la potasse (KOH) de Riedel-Haën, et l'éthanol (96%) de VWR. Dans toutes les synthèses, de l'eau ultrapure ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) préalablement désaérée par bullage à l'azote pendant au moins 2 heures est utilisée.

2.1.2 Synthèse par oxydation-précipitation du fer (II)

2.1.2.1 Magnétite non fonctionnalisée

La première méthode mise en œuvre pour la synthèse de la magnétite est une méthode basée sur l'oxydation partielle du fer (II) en fer (III) sous l'action des ions nitrate rapportée par Schwertmann (**Schwertmann et Cornell, 2008**). La réaction ayant lieu en milieu alcalin, il s'en suit la précipitation d'oxyde de fer

sous forme de magnétite. Typiquement, 80 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est dissout dans 560 ml d'eau ultrapure sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique et sous atmosphère inerte (N_2) dans un récipient de 1 L. La solution de Fe(II) obtenue est chauffée jusqu'à 90°C dans un bain d'huile thermostaté. Quand la température est atteinte, 240 ml d'une solution contenant 6,46 g de KNO_3 et 44,9 g de KOH sont ajoutés goutte à goutte à la solution de Fe(II) au moyen d'une pompe péristaltique (débit 50 mL min^{-1}). A la fin de l'ajout, la suspension est chauffée pendant 45 minutes à 90°C . Ensuite la suspension est refroidie à température ambiante et vieillie pendant une nuit sous bullage de N_2 . Le précipité noir est enfin récupéré par centrifugation et est lavé cinq fois avec de l'eau ultrapure, et une fois avec de l'éthanol (96%) pour éliminer les réactifs qui n'ont pas réagi. Après chaque lavage, le solide est récupéré par centrifugation. Le produit obtenu est séché sous vide et est stocké dans un dessiccateur.

2.1.2.2 **Magnétite fonctionnalisée par de l'amidon**

La méthode de synthèse par oxydation-précipitation décrite précédemment a été modifiée pour obtenir de la magnétite fonctionnalisée par de l'amidon. Pour cela, de l'amidon est ajouté à la solution de Fe(II). Afin que l'amidon se gélatinise complètement, le milieu est maintenu pendant 30 min à 90°C avant l'ajout du mélange KNO_3 - KOH . Le rapport massique amidon/fer R est fixé dans une gamme de 0,31 à 10. Les étapes suivantes sont restées les mêmes que précédemment.

2.1.2.3 **Nomenclature**

La magnétite synthétisée par oxydation-précipitation est identifiée par le sigle MOP. Le rapport R est utilisé pour distinguer les échantillons : ainsi, la magnétite non fonctionnalisée peut être identifiée par MOP (R0) et une magnétite fonctionnalisée avec $R = 1$ par MOP (R1).

2.1.3 **Synthèse par coprécipitation du fer (II) et fer (III)**

2.1.3.1 **Magnétite non fonctionnalisée**

La seconde méthode mise en œuvre pour la synthèse de la magnétite consiste à préparer une solution de sels de fer (II) et (III) puis à faire coprécipiter ces espèces en milieu alcalin. Notre protocole de synthèse de la magnétite par coprécipitation a été établi en s'inspirant des travaux de plusieurs auteurs

(Chang et coll., 2011 ; Culita et coll., 2008 ; Gnanaprakash, Mahadevan, et coll., 2007 ; Gnanaprakash, Philip, et coll., 2007 ; Liang et coll., 2012). Typiquement, 70 mL d'une solution contenant du Fe(III) et du Fe(II) dans un rapport molaire de 2 :1 sont préparés en dissolvant 1130 mg de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 581 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans une solution de HCl 0,1 M. La dissolution est réalisée sous bullage d'azote. Le mélange obtenu est porté à 80°C dans un bain d'huile thermostaté. Une fois la température atteinte, 10 mL d'une solution d'ammoniaque concentrée sont ajoutés rapidement en une seule fois dans le milieu réactionnel et la suspension obtenue est chauffée pendant 10 minutes à la température de 80 °C. La suspension est ensuite refroidie et vieillie pendant une nuit comme dans le cas de la synthèse par oxydation-précipitation. Avant le lavage, une étape de neutralisation est nécessaire, pour cela de l'acide chlorhydrique (HCl) concentré est ajouté à la suspension pour abaisser le pH à 7. Le lavage et la récupération du solide sont réalisés de la même manière que pour la méthode par oxydation-précipitation. Le produit obtenu est séché sous vide et est stocké dans un dessiccateur.

2.1.3.2 **Magnétite fonctionnalisée par de l'amidon**

La méthode de synthèse de la magnétite par coprécipitation décrite précédemment a été modifiée pour l'obtention de la magnétite fonctionnalisée par de l'amidon. La modification du protocole a consisté en l'ajout d'amidon à la solution contenant le mélange Fe(II)–Fe(III). Ce milieu réactionnel a été maintenu 30 min à 90 °C pour gélatiser complètement l'amidon. L'ajout d'ammoniaque a été réalisé après avoir réduit la température à 80°C. Le rapport massique amidon/fer R est fixé dans la gamme de 0,31 à 10. Les étapes suivantes n'ont pas été modifiées.

2.1.3.3 **Nomenclature**

La magnétite synthétisée par coprécipitation est identifiée par le sigle MC. Le rapport R est utilisé pour distinguer les échantillons : ainsi, la magnétite non fonctionnalisée peut être identifiée par MC (R0) et une magnétite fonctionnalisée avec R = 1 par MC (R1).

2.2 TECHNIQUES DE CARACTERISATION DU SOLIDE

2.2.1 Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique de microscopie qui utilise un faisceau d'électrons à la place de la lumière visible rencontrée dans la microscopie optique. Elle permet d'obtenir une image dont la résolution peut atteindre 0,1 nm à partir des électrons transmis ou diffractés à travers un échantillon suffisamment mince. De plus la diffraction des électrons par le matériau permet de recueillir des informations structurales.

2.2.1.1 Principe

Le faisceau d'électrons qui traverse l'échantillon interagit avec les atomes constituant ce dernier et produit différentes sortes de rayonnements (Figure 2.1).

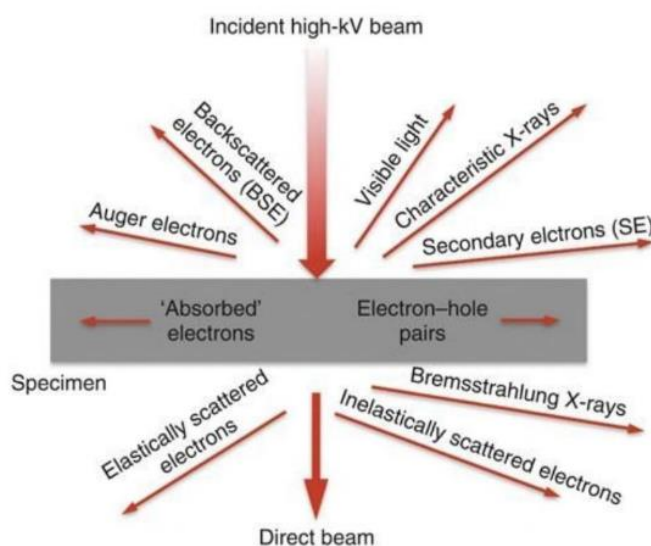


Figure 2.1 : Interactions du faisceau d'électrons incident avec l'échantillon et les différents signaux résultants (Andrews et coll., 2010).

L'image peut être reconstruite soit en analysant les électrons transmis (mode en champ clair), soit en analysant les électrons diffusés (mode en champ sombre). Pour le mode en champ clair, les électrons diffusés sont bloqués par le diaphragme de l'objectif et seuls les électrons transmis (non diffusés) sont sélectionnés pour former l'image. Les zones de l'échantillon qui diffractent fortement le faisceau d'électrons apparaissent sombres tandis qu'en absence de matière, la totalité du faisceau est transmis et l'image apparaît claire. Pour le mode en champ sombre, un faisceau diffracté à un angle particulier est

sélectionné par le diaphragme de l'objectif et forme une image claire, les zones de l'échantillon qui diffractent à des angles différents apparaissent plus sombres. De même, en absence de matière, il n'y a pas de diffraction et l'image apparaît complètement sombre. Le mode en champ sombre est utilisé lorsque l'image en champ clair n'est pas suffisamment contrastée. Le mode en champ clair est le plus couramment utilisé pour avoir un cliché par MET.

Au-delà d'un fonctionnement en mode imagerie, un microscope électronique en transmission permet également d'obtenir des informations microstructurales sur les échantillons en enregistrant les figures de diffraction induites par les électrons. Les figures de diffraction (cliché SAED (Selected area electron diffraction)) sont obtenues en utilisant un diaphragme de sélection d'aire pour sélectionner une petite région diffractante de l'échantillon de l'ordre de 0,1-1 μm . A partir du cliché SAED, on peut déterminer la structure cristalline de l'échantillon. De plus, il est possible de corrélérer cette information microstructurale à une zone de l'échantillon dont on a obtenu une image.

2.2.1.2 **Appareillage**

Pour des raisons d'organisation, les micrographies MET et les clichés SAED ont été obtenus sur trois appareils différents : un microscope 2100F de la marque JEOL de l'IPCMS (UMR 7504 CNRS – Université de Strasbourg), microscope CM200 de la marque Philips de l'IJL (UMR 7191 CNRS – Université de Lorraine) et un microscope CM200 de la marque Philips de l'IS2M (UMR 7361 CNRS – Université Haute-Alsace).

Dans tous les cas, une tension d'accélération de 200 kV a été utilisée. Les échantillons ont été dispersés dans de l'éthanol (96%) sous ultrasons. Une goutte de suspension a été déposée sur une grille métallique recouverte d'un film carbone.

2.2.2 **Analyse thermogravimétrique**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Elle est employée pour déterminer diverses caractéristiques d'un matériau à savoir la température de dégradation, la teneur en eau, etc.,

mais dans notre cas elle a été utilisée pour déterminer les proportions de magnétite et d'amidon dans les produits synthétisés.

2.2.2.1 **Principe**

L'échantillon à analyser est placé dans un creuset fixé sur une canne de mesure. La canne est reliée à une microbalance et est introduite dans l'enceinte d'un four dont l'atmosphère peut être contrôlée par circulation de gaz (azote, argon, air, oxygène, etc.). La variation de masse de l'échantillon est suivie lors de sa montée en température contrôlée.

2.2.2.2 **Appareillage**

L'analyseur thermogravimétrique utilisé pour les analyses ATG est un SDT Q600 (TA Instruments). L'échantillon est chauffé de la température ambiante jusqu'à 550 °C à raison de 10 °C min⁻¹. L'atmosphère du four est contrôlée par circulation d'azote (débit 100 mL min⁻¹) pour éviter l'oxydation de la magnétite par l'oxygène de l'air. La proportion d'amidon est estimée à partir de la variation de masse de l'échantillon entre 150 et 550 °C.

Les analyses ont été effectuées à l'IEM (UMR 5635 CNRS – Université de Montpellier).

2.2.3 **Diffraction des rayons X sur poudre**

La diffraction des rayons X sur poudre (PXRD d'après l'anglais « Powder X-ray Diffraction) est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés. Elle permet d'identifier la structure cristalline de chaque phase cristalline présente au sein d'un échantillon.

2.2.3.1 **Principe**

La diffractométrie des rayons X sur poudre est basée sur la diffraction des rayons X par les plans atomiques des cristaux. On utilise un faisceau de rayons X, ayant une longueur d'onde du même ordre de grandeur que les distances interatomiques et leur diffraction par la matière conduit à des interférences constructives dans des directions satisfaisant la loi de Bragg, c'est-à-dire :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

où d_{hkl} représente la distance inter-réticulaire entre les plans (hkl), θ , la moitié de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté, n , un nombre entier (ordre de diffraction) et λ , la longueur d'onde des rayons X.

Formule de Scherrer

Lorsque la taille des cristallites dans un échantillon est très petite ($< 150 \times \lambda$), les pics de diffraction s'élargissent en raison du faible nombre de plans cristallographiques diffusant l'onde de façon cohérente. Scherrer a établi une formule (Equation 2.2) permettant d'estimer la taille des cristallites en fonction de l'élargissement des pics.

$$d_{Scherrer} = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (2.2)$$

avec $d_{Scherrer}$, la taille des cristallites, k est le facteur de forme qui prend la valeur de 0,89 pour des particules sphériques, λ , la longueur d'onde des rayons X, θ , la moitié de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté et B , la largeur à mi-hauteur du pic considéré sans la contribution instrumentale.

Si le profil du pic est celui d'une lorentzienne, B peut être obtenu par :

$$B = B_0 - B_i \quad (2.3)$$

avec B_0 , la largeur à mi-hauteur du pic considéré et B_i , la largeur à mi-hauteur due aux défauts de l'optique instrumentale.

Si le profil du pic est un Gaussien, la meilleure définition de B est :

$$B = \sqrt{B_0^2 - B_i^2} \quad (2.4)$$

or, dans la plupart des cas, le profil du pic n'est ni purement lorentzien, ni purement Gaussien et B se calcule comme la moyenne géométrique :

$$B = \sqrt{(B_0 - B_i) \sqrt{B_0^2 - B_i^2}} \quad (2.5)$$

2.2.3.2 Appareillage

Les diffractogrammes des magnétite MOP ont été enregistrés avec un diffractomètre X'Pert Pro MDP (PANalytical) équipé d'un tube à rayons X à

anode de cuivre $\lambda(K\alpha_{1,2}) = 1,5425 \text{ \AA}$. La contribution de la raie $K\alpha_2$ est éliminée à l'aide du logiciel X'Pert Highscore Plus v2.2b lors de la détermination de la taille des cristallites.

Pour les magnétite MC, les diffractogrammes ont été enregistrés avec un diffractomètre X'Pert Pro (PANalytical) équipé d'un tube à rayons X à anode de cuivre et d'un monochromateur au Ge(111) permettant d'exclure la raie $K\alpha_2$ ($\lambda(K\alpha_1) = 1,5406 \text{ \AA}$).

La largeur à mi-hauteur et la position du pic considéré ont été obtenues en ajustant les données expérimentales avec une fonction Pearson-VII en utilisant le logiciel OriginPro 2018.

Les analyses des magnétite MOP ont été réalisées à l'IJL (UMR 7191 CNRS – Université de Lorraine) et celles des magnétite MC au CRM2 (UMR 7036 CNRS – Université de Lorraine).

2.2.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR d'après l'anglais « Fourier Transform Infrared Spectroscopy ») est une technique d'analyse rapide et non destructive permettant d'identifier des composés en déterminant leurs propriétés d'absorption dans le domaine infrarouge, absorptions dues à l'excitation de modes de vibrations atomiques.

2.2.4.1 Principe

L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de l'infrarouge proche, moyen ou lointain (0,8 – 1000 μm). Le champ électromagnétique associé à l'onde peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, cela induit la vibration de la liaison et l'absorption de l'onde excitatrice correspondante. L'énergie absorbée sera ensuite perdue par la molécule soit par ré-émission, soit par transfert à d'autres molécules du matériau sous forme d'énergie thermique. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. La spectroscopie FTIR utilise

une source de lumière continue sur une large gamme de longueurs d'onde. Elle a l'avantage de permettre de collecter toutes les données spectrales en une seule fois ce qui permet une acquisition rapide du spectre par rapport à la spectroscopie infrarouge dispersive. La lumière infrarouge traverse un interféromètre de Michelson avant de traverser l'échantillon. On obtient un interférogramme qui doit être traité à l'aide de la transformée de Fourier pour produire le tracé plus familier du spectre. Par convention, les spectres infrarouges sont indexés en nombre d'onde exprimé en cm^{-1} et non en longueur d'onde ou en fréquence.

2.2.4.2 **Appareillage**

Les spectres infrarouges ont été acquis à l'aide d'un spectromètre Vertex 70v (Bruker) en mode transmission disposant d'un système de mise sous vide de l'échantillon. Les bandes d'absorption du CO_2 et de la vapeur d'eau sont ainsi limitées. L'échantillon à analyser (0,5 mg) est broyé avec du KBr (150 mg) (transparent dans le moyen infrarouge) dans un mortier en agate puis comprimé à l'aide d'une presse hydraulique. La pastille obtenue est fixée sur le porte échantillon et est introduite dans le spectromètre. Le vide primaire est obtenu à l'intérieur du spectromètre à l'aide d'une pompe à spirale. Pour chaque échantillon, 100 spectres avec une résolution de 4 cm^{-1} ont été recueillis dans la gamme de nombres d'onde de 100 à 6000 cm^{-1} . L'absorbance de l'échantillon est calculée après normalisation du signal mesuré par celui obtenu pour une pastille ne contenant que du KBr.

2.2.5 **Spectroscopie Raman**

La spectroscopie Raman est une spectroscopie vibrationnelle à l'instar de la FTIR. Elle permet d'accéder aux niveaux vibrationnels des molécules et est complémentaire à la spectroscopie infrarouge.

2.2.5.1 **Principe**

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman (du nom du physicien C.V. Raman, prix Nobel de physique en 1930). La technique consiste en la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau laser monochromatique (interaction lumière-matière avec échange d'énergie). Lorsque le faisceau laser interagit avec les molécules d'un matériau,

une grande majorité des photons sont diffusés de façon élastique (fréquence inchangée) : ce phénomène est appelé également diffusion Rayleigh. Un faible nombre de photons va être diffusé à une fréquence différente des photons excitateurs : c'est la diffusion inélastique ou diffusion Raman. La différence de fréquence entre photons excitateurs et photons diffusés renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion. Plusieurs informations peuvent être obtenues à partir d'un spectre Raman : information chimique (nature de la phase présente) renseignée par la position des raies et informations physiques (désordre structural, état de contrainte mécanique ou thermique,...) renseignées par la largeur à mi-hauteur des bandes.

2.2.5.2 **Appareillage**

Les spectres Raman des échantillons MOP ont été acquis à l'aide d'un spectromètre T64000 (Jobin-Yvon) couplé à un microscope confocal Olympus. Les échantillons sont excités par un laser à 532 nm (Nd:YAG). Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon par un objectif (grossissement $\times 50$). La lumière diffusée est recueillie par le même objectif et passe ensuite à travers un réseau de diffraction (1800 lignes/mm). La lumière dispersée est collectée par un détecteur CCD (Charge Coupled Device) refroidi à l'azote. Comme la puissance du laser au niveau de l'échantillon est difficilement accessible, des séries de tests ont été effectués sur l'échantillon MOP R0, qui a été caractérisé par spectrométrie Mössbauer comme étant une magnétite très proche de la stœchiométrie, afin de choisir le meilleur réglage qui limiterait l'échauffement de l'échantillon qui pourrait conduire à son oxydation. L'acquisition d'un spectre a nécessité 10 heures (600 acquisitions \times 30 s sur deux fenêtres spectrales).

Les spectres Raman des échantillons MC sont quant à eux enregistrés sur un spectromètre que le laboratoire a plus récemment acquis. Il s'agit d'un spectromètre inVia Qontor (Renishaw) équipé d'un microscope confocal Leica. La longueur d'onde du faisceau laser utilisé est toujours de 532 nm et l'objectif a un grossissement $\times 50$. La lumière diffusée est recueillie par le même objectif et passe ensuite à travers un réseau de diffraction (2400 lignes/mm). La lumière dispersée est collectée par un détecteur CCD refroidi par effet Peltier. La puissance du laser est facilement contrôlable contrairement à celle du

spectromètre T64000. Une puissance de 0,05 mW au niveau de l'échantillon a été choisie. Cette puissance est la puissance minimale disponible qui permet d'avoir un signal Raman sur les échantillons. Un gain de temps considérable a été obtenu pour l'acquisition d'un spectre. Elle n'a nécessité que 20 minutes (120 acquisitions \times 5 s sur deux fenêtres spectrales).

2.2.6 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X ou XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), dénommée également ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est une technique non destructive d'analyse de surfaces. Elle permet de déterminer la composition élémentaire et/ou la spéciation des espèces chimiques sur une profondeur de 1-10 nm d'un solide.

2.2.6.1 Principe

La spectroscopie XPS exploite l'effet photoélectrique. Elle est basée sur l'étude de la distribution de l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés de la surface d'un échantillon sous irradiation de rayons X monochromatiques dans une chambre à vide (10^{-6} à 10^{-8} Pa). Comme l'énergie cinétique du photoélectron dépend de l'énergie du rayon X utilisé, elle n'est donc pas une propriété intrinsèque du matériau et il faut déterminer plutôt l'énergie de liaison du photoélectron en utilisant le principe de conservation de l'énergie. L'énergie de liaison est le paramètre qui permet d'identifier spécifiquement l'électron, à la fois en termes de l'élément et du niveau d'énergie dont il provient. La représentation schématique expliquant l'acquisition de l'énergie de liaison d'un électron de l'échantillon par le spectromètre est illustrée sur la figure 2.2.

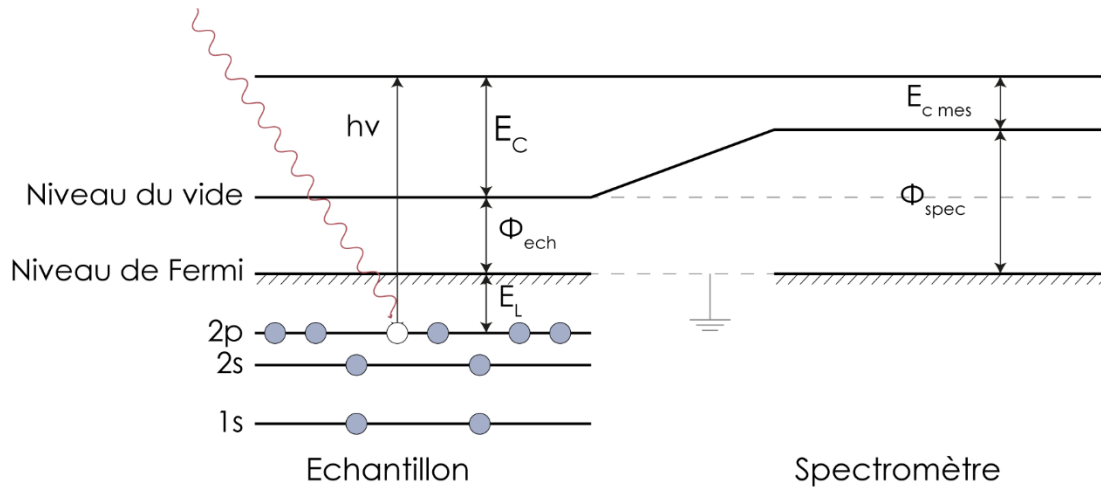


Figure 2.2 : Interaction du faisceau de rayons X d'énergie $h\nu$ avec les électrons du niveau 2p d'un atome quelconque d'un échantillon et les différentes énergies accompagnant le processus de photo-émission.

La conservation de l'énergie du photon incident peut s'exprimer comme suit :

$$h\nu = E_L + E_C + \Phi_{ech} \quad (2.6)$$

avec h la constante de Planck, ν la fréquence du rayonnement incident, E_L l'énergie de liaison par rapport au niveau de Fermi, E_C l'énergie cinétique du photoélectron éjecté, et Φ_{ech} le travail de sortie de l'échantillon. L'électron doit céder une partie de son énergie avant d'atteindre le vide, cette perte d'énergie est le travail de sortie.

L'échantillon est en contact électrique avec le spectromètre et donc leurs niveaux de Fermi sont égaux. L'énergie cinétique du photoélectron mesuré ($E_{C\ mes}$) par le spectromètre peut donc être reliée à son énergie cinétique réelle par :

$$E_{C\ mes} = E_C - (\Phi_{spec} - \Phi_{ech}) \quad (2.7)$$

En combinant les équations (2.6) et (2.7), on peut obtenir l'énergie de liaison du photoélectron selon l'équation :

$$E_L = h\nu - E_{C\ mes} - \Phi_{spec} \quad (2.8)$$

Le travail de sortie du spectromètre est calibré pour donner une énergie de liaison de 83,95 eV pour le niveau $4f_{7/2}$ de l'or métallique (Au $4f_{7/2}$).

Déplacement chimique

Dans un atome, l'énergie de liaison d'un électron dépend non seulement de son niveau électronique, mais aussi de l'état d'oxydation de l'atome ainsi que de son environnement chimique. Le changement du degré d'oxydation ou de l'environnement chimique de l'atome donne lieu à des petits décalages des énergies de liaison appelés déplacements chimiques. La capacité à discriminer entre les différents états d'oxydation et les différents environnements chimiques est l'un des principaux atouts de la technique XPS.

Couplage spin-orbite :

Les pics dérivés des orbitales dont le nombre quantique azimutal l est supérieur à zéro apparaissent généralement sous forme de doublets. Ceci est le résultat de l'interaction du moment magnétique de l'électron dû à son spin avec le champ magnétique généré par son mouvement orbital autour du noyau donnant naissance à deux niveaux d'énergies distincts, associés aux moments cinétiques totaux $j = |l+1/2|$ et $j = |l-1/2|$ respectivement. Le rapport de leurs dégénérescences respectives, $(2j+1)$, détermine les intensités relatives des composantes du doublet, ainsi pour la sous couche d ($l = 2$) par exemple, le rapport des intensités entre les niveaux d'énergie $d_{3/2}$ et $d_{5/2}$ vaut $2/3$. La séparation en énergie entre les composantes du doublet dépend de la force du couplage spin-orbite et est caractéristique de l'atome considéré.

2.2.6.2 Appareillage

Les analyses par XPS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Axis Ultra DLD (Kratos Analytical Ltd). Il est équipé d'une source de rayons X monochromatique d'énergie $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ (raie $K\alpha$ de l'aluminium), d'un analyseur hémisphérique qui permet le tri en énergie cinétique des photoélectrons relié à un détecteur DLD (Delay-Line Detector). Les échantillons sous forme de poudre sont déposés sur une bande autocollante conductrice en cuivre elle-même fixée sur le porte échantillon du spectromètre. Celui-ci est ensuite introduit dans le sas d'introduction de l'appareil où les échantillons subissent un éventuel dégazage avant d'être introduits dans la chambre

d'analyse. L'ultravide étant assuré par deux groupes de pompage indépendants dans les deux chambres.

Les spectres ont été enregistrés dans la direction d'éjection des photoélectrons faisant un angle de 90° par rapport à la surface de l'échantillon. Une énergie de passage de 160 eV et 20 eV est utilisée pour l'acquisition des spectres basse et haute résolution respectivement. Les effets de charge ont été compensés à l'aide d'un faisceau d'électrons de faible énergie (flood gun). Les spectres ont été étalonnés en énergie en positionnant le pic C 1s dû au carbone de contamination à 284,6 eV. L'ajustement des spectres a été effectué avec le logiciel X-vision 2.2.11 en choisissant un pseudo voigt (70% gaussienne/ 30 % lorentzienne) comme modèle de profil de raie et une ligne de base non linéaire de type Shirley.

2.2.7 Spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une technique de caractérisation basée sur l'effet Mössbauer, appelé encore résonance gamma nucléaire (**Mössbauer**, 1962). Elle donne des informations sur les propriétés de nature chimique, structurale/cristallographique et magnétique d'un matériau. Cette technique ne s'applique que pour les solides et de plus elle est limitée à un certain nombre d'éléments, ou plus exactement à certains isotopes de ces éléments. Le fer 57 (^{57}Fe) et l'étain 119 (^{119}Sn) sont les principaux noyaux sondés par spectrométrie Mössbauer. Dans cette étude, nous nous intéresserons donc à la caractérisation de matériaux solide à base de fer.

2.2.7.1 Principe

Comme mentionné ci-dessus, la spectrométrie Mössbauer repose sur l'effet Mössbauer. Cet effet découvert par Rudolph Mössbauer en 1958 concerne l'émission de rayons gamma (γ) par les noyaux d'un élément à l'état excité et l'absorption sans recul de ces rayons par d'autres noyaux du même élément : on parle alors de résonance gamma nucléaire sans recul du noyau émetteur et absorbant (figure 2.3).

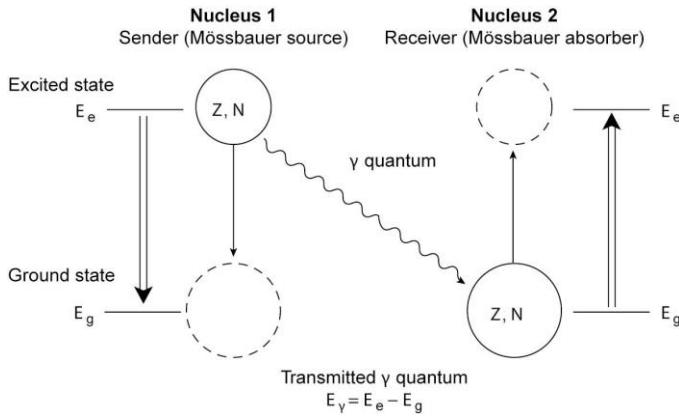


Figure 2.3 : Processus impliqué dans l'effet Mössbauer (**Rankin et coll., 2013**)

Les rayons γ sont émis lors de la transition nucléaire d'un noyau émetteur S de l'état excité d'énergie E_e vers l'état fondamental d'énergie E_g . Le phénomène d'absorption résonnante consiste en l'absorption du photon γ par un noyau identique A dans l'état fondamental. Ce processus d'absorption résonnante sans recul ne se passe que pour une fraction d'atomes caractérisée par le facteur de Lamb-Mössbauer (**Rancourt, 1998**) :

$$f = \exp\left(-\frac{E_\gamma^2 \cdot \langle x^2 \rangle}{(\hbar c)^2}\right) \quad (2.9)$$

avec E_γ , l'énergie du photon gamma, $\langle x^2 \rangle$, l'amplitude quadratique moyenne de vibration de l'atome résonnant selon la direction de propagation du photon gamma, \hbar la constante de Planck réduite ($\hbar = h / 2\pi$), c la vitesse de la lumière. Le terme $\langle x^2 \rangle$ diminuant avec la température, il apparaît que l'absorption sans recul est favorisée à basse température.

Dans la plupart des cas réels, l'émetteur et l'absorbeur se trouvent dans différents environnements chimiques, ce qui entraîne une différence sur leurs énergies de transition. Or pour observer le phénomène de résonance, il faut que les énergies de transition de l'émetteur et de l'absorbeur coïncident. Cela signifie que l'énergie du rayon γ émis par la source doit être modulée pour correspondre à l'énergie de transition des noyaux de l'absorbeur. La modulation se fait en utilisant l'effet Doppler en déplaçant la source vers l'avant ou vers

l'arrière dans la direction de l'émission. Cela peut être décrit comme un changement d'énergie $\pm \Delta E_s$ en fonction du sens de déplacement.

$$\Delta E_s = \frac{v_0}{c} E_\gamma \quad (2.10)$$

avec v_0 la vitesse relative de la source par rapport à l'absorbeur.

Source utilisée pour la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe

La spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe utilise une source radioactive au ^{57}Co . La désintégration du ^{57}Co par capture électronique conduit principalement à du $^{57}\text{Fe}^*$ à l'état excité avec un spin nucléaire $I = 5/2$ qui peut se relaxer de deux manières sans avoir les mêmes probabilités de transition. La première relaxation conduit directement à l'état fondamental ($I = 1/2$) avec émission de photon γ de 136,32 keV et la deuxième relaxation, qui est la relaxation la plus probable, conduit à un état excité intermédiaire de spin $I = 3/2$ qui se relaxe à son tour vers l'état fondamental avec une émission de photons γ de 14,41 keV. C'est ce rayonnement qui est utilisé pour la spectrométrie Mössbauer.

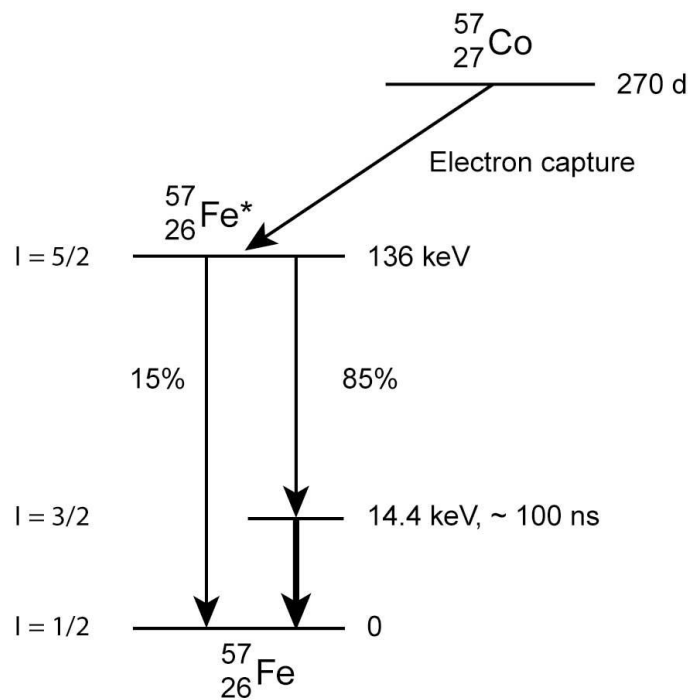


Figure 2.4 : Schéma de désintégration nucléaire du noyau Mössbauer ^{57}Fe (Rankin et coll., 2013)

L'énergie du photon gamma émis ne possède pas une valeur discrète en réalité mais est répartie sur une certaine plage d'énergie en raison de l'incertitude sur la valeur de l'énergie de l'état excité selon le principe d'incertitude d'Heisenberg. La répartition énergétique du rayonnement est une lorentzienne de largeur à mi-hauteur :

$$\Gamma_0 = \frac{\hbar}{\tau_N} = \frac{h}{2\pi t_{1/2} \ln 2} \quad (2.11)$$

Avec h la constante de Planck, τ_N la durée de vie de l'état excité $I = 3/2$ ($\tau_N = t_{1/2} \ln 2$) et $t_{1/2}$ le temps de demi-vie. Pour l'état excité du ^{57}Fe : $t_{1/2} = 97,7$ ns, donnant une largeur $\Gamma_0 = 4,67 \cdot 10^{-9}$ eV, ce qui fait de ce rayonnement l'un des mieux définis, conduisant à une sélectivité énergétique extrême, permettant ainsi de différencier de très faibles valeurs d'énergie correspondant aux interactions hyperfines.

Les interactions hyperfines

Dans la matière, les niveaux énergétiques nucléaires d'un atome sont perturbés par les champs électriques et magnétiques créés par les électrons des atomes voisins et de l'atome lui-même. Ces champs interagissent généralement avec la distribution de charge électrique et le moment dipolaire magnétique du noyau Mössbauer, perturbant ses états énergétiques nucléaires. Les perturbations engendrées sont extrêmement faibles du même ordre de grandeur que Γ_0 . Ces perturbations sont appelées interactions nucléaires hyperfines. On peut distinguer trois types d'interaction :

- Interaction monopolaire électrique
- Interaction quadrupolaire électrique
- Interaction dipolaire magnétique

Ces interactions fournissent des informations de nature chimique, structurale/cristallographique et magnétique d'un matériau.

Interaction monopolaire électrique

C'est l'interaction entre la distribution de charge nucléaire supposée sphérique et la densité de charge électronique contenue dans le volume nucléaire. Si l'absorbeur se trouve dans un environnement électronique différent de l'émetteur, la raie d'absorption est alors décalée de la raie d'émission d'une valeur appelée déplacement isomérique notée IS (de l'anglais « isomer shift ») (Figure 2.6). En pratique la valeur du déplacement isomérique est donnée par rapport au centre du spectre d'un absorbeur standard tel que le fer métallique alpha à température ambiante. Pour un noyau et une source donnée, IS est proportionnel à la densité électronique contenue dans le volume nucléaire dominée par la densité des électrons s (seules orbitales à avoir une probabilité de présence non nulle au niveau du noyau). Toutefois les électrons non s tel que les électrons de valence peuvent influencer indirectement sur le déplacement isomérique via leur recouvrement avec les électrons s (effet d'écran). Le déplacement isomérique est exprimé par :

$$IS = K[(R^*)^2 - R^2][\rho_a(0) - \rho_s(0)] \quad (2.12)$$

Avec K, une constante, R^* et R , les rayons nucléaires à l'état excité et à l'état fondamental respectivement, $\rho_a(0)$ et $\rho_s(0)$, les densités électroniques totales au niveau des noyaux de l'absorbeur et de l'émetteur respectivement.

L'information la plus précieuse tirée du déplacement isomérique se rapporte à l'état de valence du fer dans l'absorbeur comme le montre la figure 2.5.

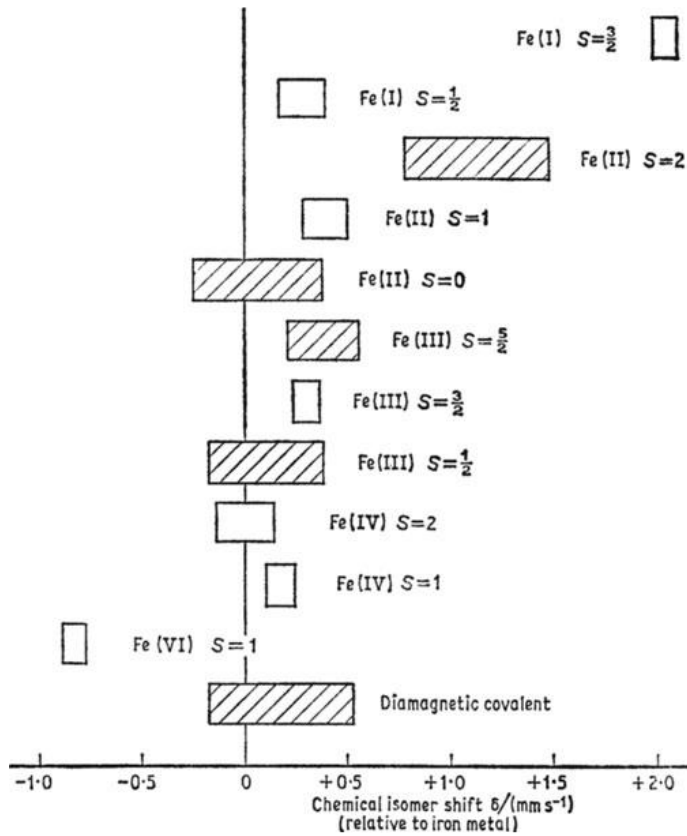


Figure 2.5 : Déplacement isomérique à température ambiante par rapport au fer α pour différents états d'oxydation et différents états de spin du ^{57}Fe (Greenwood, 1971)

En plus du déplacement isomérique provoqué par un écart de densité de charge électronique au niveau du noyau, le spectre Mössbauer est décalé d'un terme supplémentaire lié à l'effet Doppler relativiste de second ordre résultant du mouvement thermique des atomes. Pour des absorbeurs et émetteur de nature identique et au repos dans le référentiel du laboratoire, ce terme traduit le fait qu'une différence de température entre les deux correspond à un écart dans l'énergie cinétique moyenne dans atomes Mössbauer : écart qui conduit à un décalage entre les énergies de résonance (Josephson, 1960). Cet effet est d'autant plus important que la température est élevée. Le déplacement total est alors donné par la relation :

$$CS = IS + \delta_{SOD} \quad (2.13)$$

CS , désigne « center shift » et δ_{SOD} , le décalage lié à l'effet Doppler du second ordre dont l'amplitude est de l'ordre de $0,2 \text{ mm s}^{-1}$ à 300 K (Rancourt, 1998).

Interaction quadrupolaire électrique

Les noyaux dont les spins sont supérieurs à 1/2 présentent un moment quadrupolaire dû à une distribution de charge nucléaire non sphérique. En présence d'un gradient de champ électrique (GCE) généré par les charges électriques environnantes, les niveaux nucléaires se séparent en sous-niveaux (Figure 2.6). L'état excité du noyau ^{57}Fe ($I = 3/2$) se scinde en deux sous-niveaux caractérisés par les nombres quantiques magnétiques ($m_I = \pm 3/2$, $m_I = \pm 1/2$). Puisque le niveau fondamental ne possède pas de moment quadrupolaire car sphérique, il demeure totalement dégénéré. Deux raies d'absorption séparées de ΔE_Q peuvent alors être observées, correspondant aux transitions gamma entre l'état fondamental et les deux sous-niveaux de l'état excité. ΔE_Q est appelé éclatement quadrupolaire et sa valeur apporte des informations sur la symétrie et la structure locale dans le voisinage du noyau Mössbauer. L'éclatement quadrupolaire est par exemple nul pour du fer se trouvant dans un site à symétrie strictement cubique. L'éclatement quadrupolaire est donné par :

$$\Delta E_Q = \frac{e^2 q Q}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (2.14)$$

Avec e , la charge électrique élémentaire, $q = V_{zz} / e$ où V_{zz} est la composante du GCE au noyau suivant l'axe principal O_z , Q , le moment quadrupolaire électrique du noyau à l'état excité, et η , le paramètre d'asymétrie du GCE ($\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$

avec la convention $|V_{zz}| \geq |V_{xx}|, |V_{yy}|$).

Interaction dipolaire magnétique

Si le noyau Mössbauer subit l'effet d'un champ magnétique, les niveaux d'énergie avec un spin $I > 0$ subissent une levée de dégénérescence en $2I+1$ sous-niveaux. Le champ magnétique effectif peut être le résultat de la superposition d'un champ magnétique interne (champ hyperfin H_{hf}) et d'un champ magnétique appliqué. Le champ magnétique hyperfin provient essentiellement des spins non appariés de l'atome et dépend donc de l'état d'oxydation et de l'état de spin de l'atome. Dans le cas du ^{57}Fe , le niveau fondamental dont $I=1/2$ se sépare en deux sous niveaux (avec des valeurs de $m_I = 1/2$ et $-1/2$) tandis que l'état excité

correspondant à $I = 3/2$ donne quatre sous niveaux de nombre quantique magnétique $m_I = -3/2, -1/2, 1/2$ et $3/2$, il y a une levée complète de la dégénérescence par effet Zeeman (Figure 2.6). Pour un état nucléaire $|I, m_I\rangle$, son énergie est donnée par :

$$E_M(m_I) = -g_I \mu_N B_{eff} m_I \quad (2.15)$$

Avec g_I le facteur de Landé nucléaire, μ_N le magnéton nucléaire et B_{eff} , la densité de flux magnétique du champ effectif. Les sous niveaux de l'état fondamental et de l'état excité sont équidistants de $\Delta E_{M,g} = -g_{1/2} \mu_N B_{eff}$ et $\Delta E_{M,e} = -g_{3/2} \mu_N B_{eff}$ respectivement. Les transitions permises entre sous-niveaux de l'état fondamental et l'état excité doivent satisfaire aux règles de sélection $\Delta m_I = 0, 1$ ou -1 . Seules six transitions sont permises (sur les huit transission envisageables), ce qui explique les six raies observées sur le spectre Mössbauer (Figure 2.6). En l'absence d'interaction avec le GCE, les six raies sont symétriques par rapport au centre du spectre. Cette symétrie est rompue dans le cas contraire. Néanmoins, lorsque le GCE reste faible ($e^2 q Q / 2 \gg E_M$), on observe encore six raies qui sont alors décalées d'une quantité ε appelée déplacement quadrupolaire donnée par :

$$\varepsilon = \frac{e^2 q Q}{8} \left[2 - (3 - \eta \cos^2 \phi) \sin^2 \theta \right] \quad (2.16)$$

Avec ϕ et θ , les angles polaires de la direction du champ effectif dans le système de coordonnées du GCE.

Il apparaît alors que la spectroscopie Mössbauer peut être utilisée pour étudier la nature de l'ordre magnétique dans un solide (ferrimagnétique, ferromagnétique, antiferromagnétique). La spectrométrie Mössbauer permet également d'observer la dépendance à la température de l'ordre magnétique ou de transitions de phase.

La figure 2.6 résume les effets des interactions hyperfines sur les niveaux d'énergie du noyau de ^{57}Fe et les spectres Mössbauer correspondants.

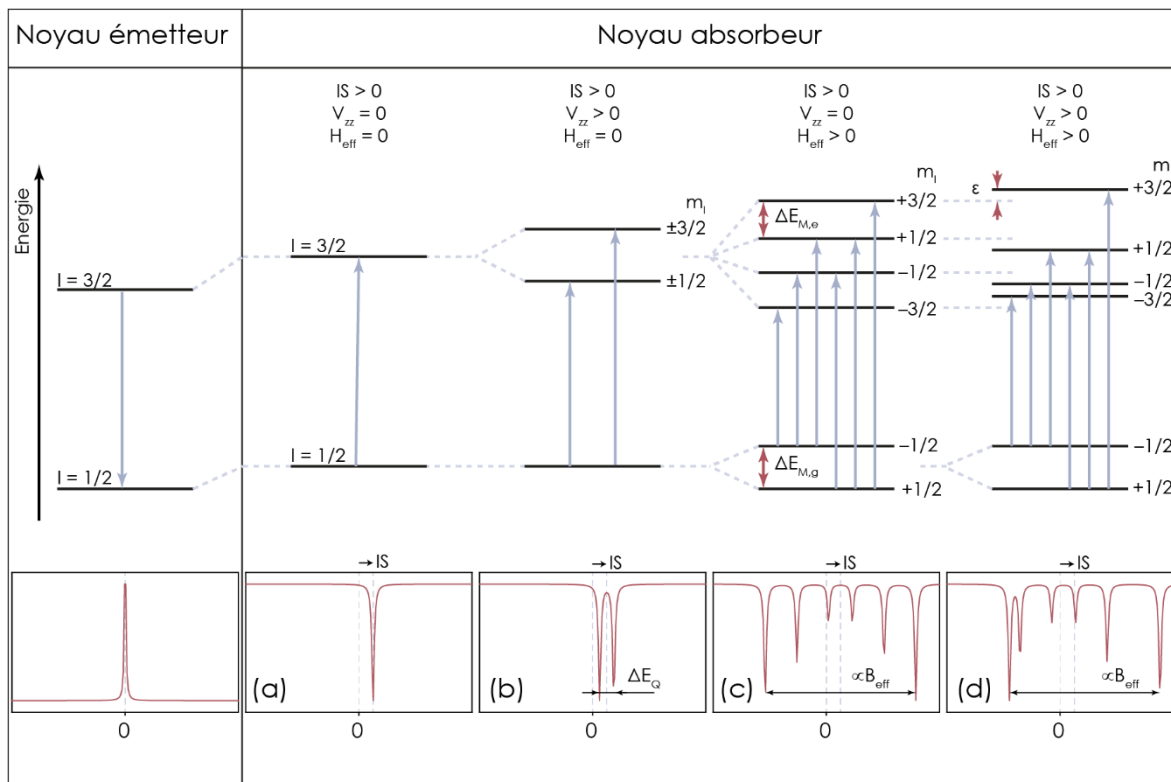


Figure 2. 6 : Effets des interactions hyperfines sur le spectre Mössbauer du ^{57}Fe : interaction monopolaire électrique (a), interaction quadrupolaire électrique (b), interaction dipolaire magnétique (c) et interactions dipolaire magnétiques perturbées par une faible interaction quadrupolaire électrique

2.2.7.2 Effets de relaxation : le superparamagnétisme vue par spectrométrie Mössbauer

Le terme "effets de relaxation" recouvre plusieurs phénomènes différents qui ont tous une dépendance temporelle. Différentes réponses peuvent être obtenues en fonction de l'échelle de temps de la technique de mesure par rapport au temps de relaxation du phénomène dynamique τ_R . Dans le cas de la spectrométrie Mössbauer, il existe deux temps caractéristiques à considérer. Le premier est la durée de vie de l'état excité τ_N de l'ordre de 100 ns (pour le ^{57}Fe) et le second, le temps d'une précession nucléaire de Larmor τ_L de l'ordre de 5 ns (**Tronc et coll.**, 1995). Afin qu'une séparation magnétique puisse être observée, il faut que le noyau une fois l'état excité, ait le temps de sentir les effets du champ magnétique qui agit sur lui. Cela signifie qu'au moins une précession de Larmor complète doit avoir lieu avant que le noyau revienne à l'état fondamental, c'est à dire $\tau_L < \tau_N$ (**Dickson et Berry**, 2005). Compte tenu de cette restriction, il est possible d'établir une distinction entre trois cas pour la relaxation

superparamagnétique de temps de relaxation défini par l'équation (1.2) dans le chapitre 1 ($\tau_{RN} = \tau_0 \exp(KV / k_B T)$):

- $\tau_{RN} \ll \tau_L$, ce qui correspond à une relaxation très rapide. Le moment magnétique des nanoparticules se renverse plusieurs fois avant la fin d'une précession de Larmor. Par conséquent, le noyau ne détecte qu'un champ hyperfin moyen nul dans le temps. Le spectre Mössbauer résultant est un doublet ou un singulet (spectre superparamagnétique).
- $\tau_{RN} \gg \tau_L$, qui correspond à une relaxation très lente. Le moment magnétique est quasi-statique pendant un temps correspondant à plusieurs précessions de Larmor. Le noyau sent tout l'effet du champ hyperfin, ce qui produit un spectre statique (spectre magnétique).
- $\tau_{RN} \approx \tau_L$, lorsque le temps de relaxation devient du même ordre de grandeur que le temps d'une précession de Larmor, le champ hyperfin que subit le noyau fluctue et le spectre Mössbauer est perturbé.

Les spectres Mössbauer théoriques proposés par (**Dormann et coll.**, 1997) pour différents temps de relaxation sont représentés sur la figure 2.7. Ces spectres ont été calculés selon le modèle de relaxation à deux niveaux pour un matériau magnétique à symétrie cubique où la relaxation se fait selon la direction [1 0 0].

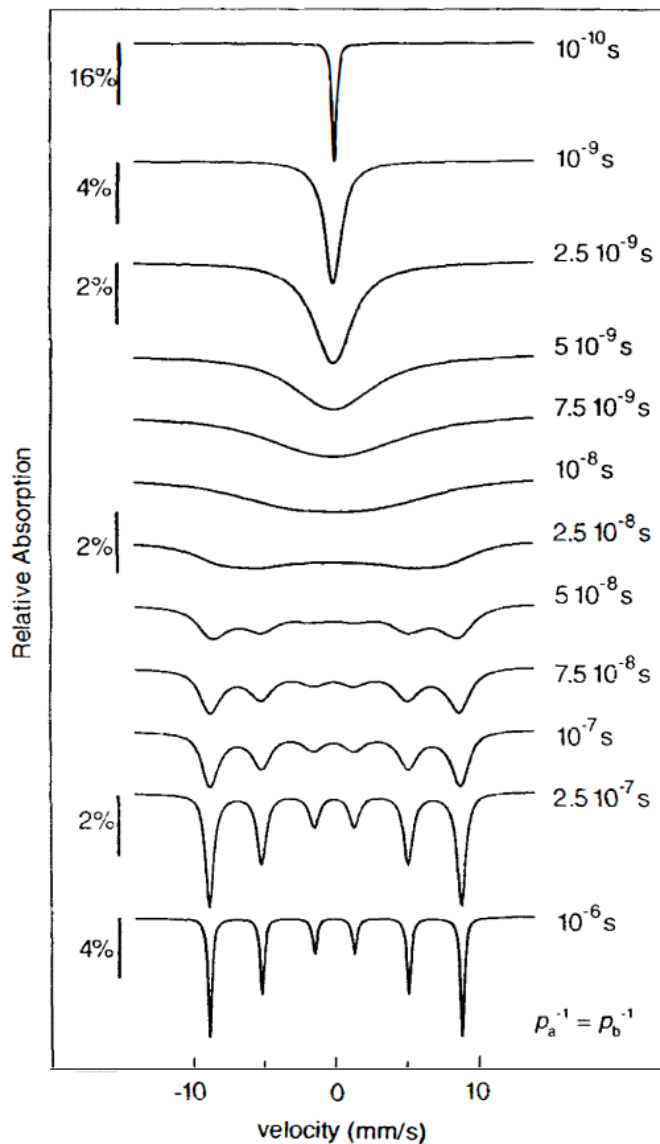


Figure 2.7 : Spectres Mössbauer théoriques pour différents temps de relaxation établis selon le modèle de relaxation à deux niveaux pour un matériau magnétique à symétrie cubique possédant un axe de facile aimantation dans la direction $[1\ 0\ 0]$, la largeur des raies est de $0,2\ \text{mm s}^{-1}$ et le champ hyperfin est de $55\ \text{T}$ (Dormann et coll., 1997).

D'après l'équation de Néel (1.2), le temps de relaxation décroît avec la diminution de la taille des particules et l'augmentation de la température. Pour des particules de volume V donné, on définit la température de blocage T_B comme étant la température à laquelle le temps de relaxation est égal au temps caractéristique de la spectrométrie Mössbauer (τ_L). Dans la pratique, les dimensions des objets étudiés ne sont jamais rigoureusement uniformes conduisant à une distribution du temps de relaxation et la température moyenne de blocage est communément définie comme la température à laquelle les abondances relatives du spectre magnétique et du doublet (et/ou singulet) sont identiques, ceci correspond à la température à laquelle une particule, dont le volume est égal au volume moyen de la distribution, a un temps de relaxation

de l'ordre de l'échelle de temps de la spectroscopie de Mössbauer, $\tau_L \sim 5.10^{-9}$ s (Gütlich et coll., 2010).

2.2.7.3 Appareillage

Les analyses par spectrométrie Mössbauer ont été réalisées sur un spectromètre fonctionnant en transmission dont l'arrangement est schématisé sur la **figure 2.8**.

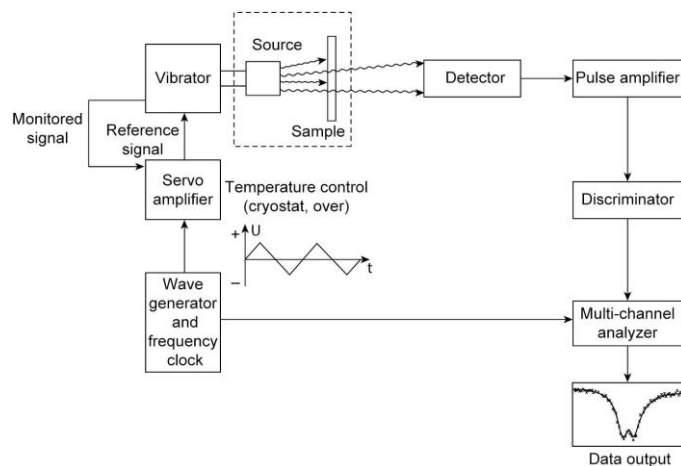


Figure 2.8 : Représentation schématique d'un spectromètre Mössbauer pour des mesures en transmission (Rankin et coll., 2013).

La source radioactive (50 mCi) est constituée de ^{57}Co dissout dans une matrice de rhodium. Elle est montée sur un transducteur animé d'un mouvement de va-et-vient en accélération constante dans la direction de l'échantillon. Ce mouvement de va-et-vient permet de moduler l'énergie du photon gamma par effet Doppler. Le transducteur est contrôlé par une unité de pilotage qui génère un signal triangulaire. L'échantillon est positionné entre la source et un détecteur à scintillation. Le rayonnement gamma transmis à travers l'échantillon est converti en impulsion électrique par le détecteur. Cette impulsion est ensuite amplifiée, modelée et triée par une chaîne de composants électroniques constitués du préamplificateur, du dispositif de discrimination d'impulsion et de l'analyseur multicanal (canaux aux nombres de 512), analyseur multicanal synchronisé avec le transducteur. Le spectre Mössbauer obtenu est représenté comme la variation de l'intensité du rayonnement transmis avec la vitesse du transducteur. Les mesures sont faites sur une gamme de vitesse de $\pm 11 \text{ mm s}^{-1}$. Pour des raisons de simplicité, il est d'usage

d'utiliser la vitesse de la source à la place de l'énergie en abscisse. Pour obtenir la position en énergie des raies, la vitesse est multipliée par la constante $E_\gamma/c \sim 4,8.10^{-8} \text{ eV s mm}^{-1}$.

La température de l'échantillon est ajustée dans la gamme 8-300K à l'aide d'un cryogénérateur fonctionnant sur le principe de la compression/détente d'hélium en cycle fermé (cycle de Gifford-McMahon) fourni par Advanced Research Systems. L'échantillon est ainsi positionné à l'extrémité de la tête froide du cryostat où il est par ailleurs maintenu sous vide secondaire.

Enfin, le spectromètre dans son ensemble est positionné sur un banc développé au laboratoire pour l'isoler des vibrations.

2.2.7.4 Dépouillement des spectres

Le spectre Mössbauer obtenu est en général constitué de la superposition de plusieurs ensembles de pics, plus ou moins bien résolus, qui le rendent complexe. Le logiciel Recoil v1.0 (K. Lagarec et Rancourt, 1998) a été utilisé pour la déconvolution des spectres Mössbauer afin d'extraire les valeurs des paramètres hyperfins des différents atomes de fer. Le logiciel utilise une méthode des moindres carrés pour ajuster le spectre expérimental à l'aide d'un ou plusieurs spectres théoriques.

2.2.8 Zétamétrie laser

La zétamétrie laser est utilisée pour mesurer le potentiel zêta des particules colloïdales en suspension.

2.2.8.1 Formation d'une charge de surface à l'interface solide-liquide d'un oxyde de fer en suspension

La surface d'un oxyde métallique s'hydrate en présence de molécules d'eau par adsorption. Ensuite l'atome d'hydrogène d'une molécule d'eau adsorbée se déplace vers un atome d'oxygène de l'oxyde : il s'agit de l'hydroxylation (Janusz, 2015) (Figure 2.9).

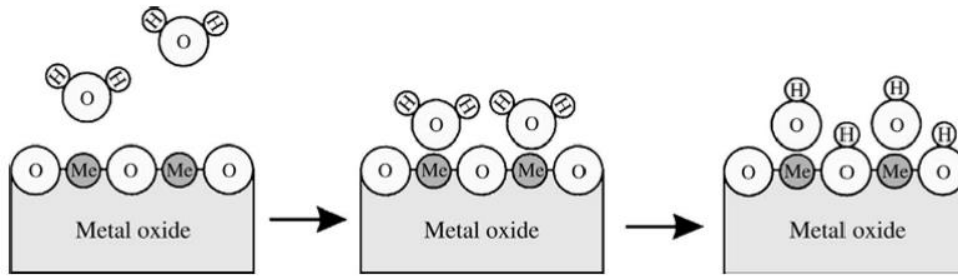
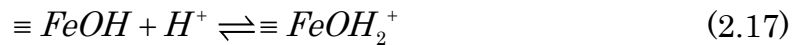


Figure 2. 9 : Processus d'hydroxylation de la surface d'un oxyde métallique

Les groupes hydroxyle formés sont sujets à des réactions acide-base conduisant à la formation de charge électrique à la surface du solide selon :



2.2.8.2 **Potentiel zêta**

Les particules colloïdales acquièrent donc une charge de surface, lorsqu'elles sont dispersées dans un liquide, due à l'adsorption d'ions ou l'ionisation des groupes superficiels. La charge induite tend à attirer les ions de charge opposée présents en solution pour former une double couche électrique constituée d'une couche fortement liée (couche de Stern) et d'une couche diffuse (Figure 2.10). On définit le plan de cisaillement entre les deux couches comme étant un plan où la vitesse du liquide par rapport à la particule est nulle.

Le potentiel zêta, également appelé potentiel électrocinétique désigne la différence de potentiel entre le plan de cisaillement et le milieu dispersant. Il peut être considéré comme un bon indicateur de la charge des particules en suspension. Plus la valeur absolue du potentiel zêta est élevée, plus la charge de surface des particules est importante et par conséquent les répulsions interparticules deviennent grandes rendant la suspension stable. Généralement, une valeur de ± 30 mV pour le potentiel zêta est acceptée comme le seuil de stabilité dans de nombreux systèmes colloïdaux.

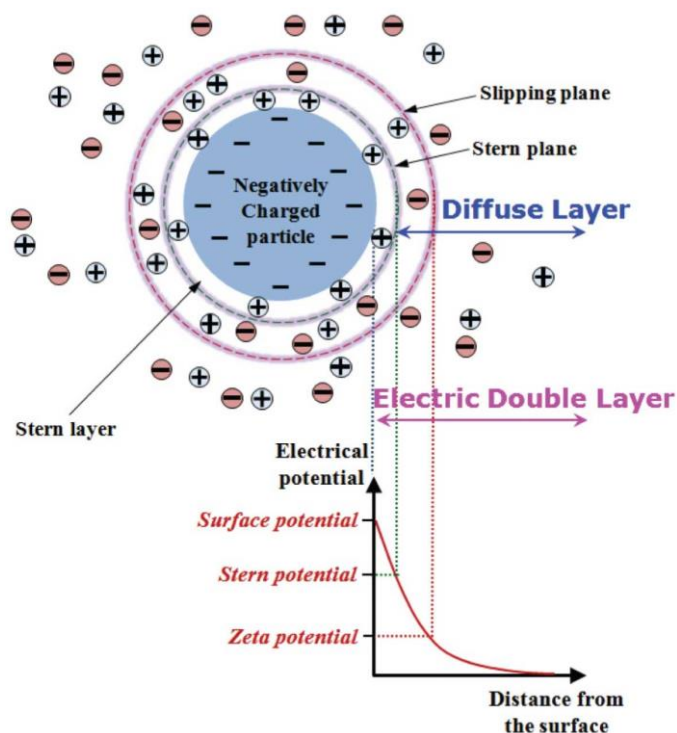


Figure 2.10 : Illustration représentant la double couche électrique entourant une particule chargée négativement et évolution du potentiel électrique en fonction de la distance par rapport à la surface (Park et Seo, 2011).

En milieu aqueux, le potentiel zêta varie avec le pH. Le pH de la solution auquel le potentiel zêta est nul est appelé point isoélectrique noté pH_{IEP} (Figure 5.4).

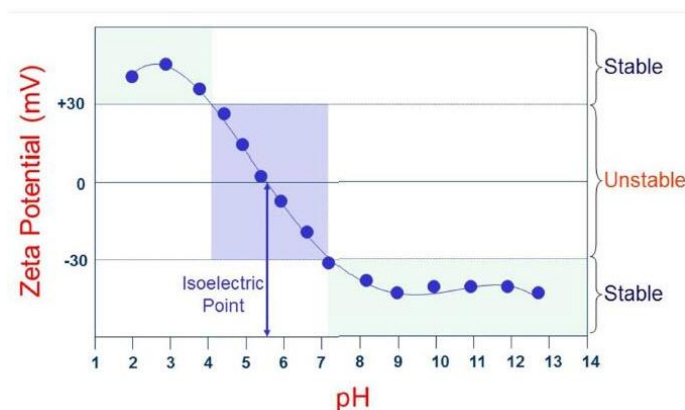


Figure 2.11 : Variation typique du potentiel zêta d'un système colloïdal montrant le point isoélectrique et les zones de stabilité.

2.2.8.3 Principe

Le potentiel zêta est déterminé indirectement à partir de la mesure de la mobilité électrophorétique. La mobilité électrophorétique est facilement mesurable par vélocimétrie laser par décalage Doppler. Un champ électrique est appliqué à une suspension colloïdale à travers laquelle on fait traverser un faisceau laser. Sous l'effet du champ électrique les particules chargées vont se mettre en mouvement et induisent un décalage de fréquence de la lumière

diffusée par rapport à la lumière incidente par effet Doppler. Le décalage de fréquence est proportionnel à la vitesse des particules. La mobilité électrophorétique n'est autre que la vitesse des particules sous un champ électrique unitaire. Le potentiel zêta peut être ensuite calculé à l'aide l'équation de Henry (Equation 2.19) :

$$\zeta = \frac{3u_e \eta}{2\varepsilon f(K_a)} \quad (2.19)$$

avec u_e , la mobilité électrophorétique, η et ε , la viscosité et la constante diélectrique du solvant respectivement et $f(K_a)$ est la fonction de Henry. Le plus souvent, la fonction de Henry est approximée à 1,5 dans le cas d'une solution aqueuse, on parle de l'approximation de Smoluchowski, et 1 dans le cas des solvants non polaires, il s'agit de l'approximation de Hückel (Hunter, 2013).

2.2.8.4 **Appareillage**

L'appareil de mesure du potentiel zêta utilisé dans cette étude est un zétamètre laser Zetasizer Ultra (Malvern Panalytical).

Les échantillons ont été préparés par une mise en suspension des matériaux dans de l'eau ultrapure pour obtenir une concentration en solide de 0,2 g L⁻¹. La force ionique des solutions est fixée à 10⁻³ M par du chlorure de potassium (KCl). Les suspensions sont mises dans un bain à ultrasons pendant 5 minutes pour une bonne homogénéisation de celles-ci. Une aliquote de 25 mL de la suspension mère est prélevée de la suspension mère pour être ajustée en pH dans la gamme de 2 à 10,5 par ajout d'acide chlorhydrique ou de soude avant chaque mesure du potentiel zêta. Après ajustement du pH, un volume de 1 mL de la suspension est prélevé et introduit dans la cellule de mesure à l'aide d'une seringue.

L'acquisition des données est effectuée en mode automatique. Les paramètres d'analyse (voltage et nombre de scans) sont ajustés automatiquement par le logiciel ZS Explorer.

Les analyses ont été effectuées au L2CM (UMR 7053 CNRS – Université de Lorraine).

Propriétés physiques et chimiques de la magnétite et de la magnétite fonctionnalisée

Ce chapitre présente les résultats des caractérisations physico-chimiques de la magnétite fonctionnalisée ou non par de l'amidon obtenue par des deux méthodes de synthèse : la méthode par oxydation-précipitation et la méthode par coprécipitation. Les résultats sont présentés par techniques de caractérisation en suivant un cheminement qui permet de comprendre progressivement les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des produits de synthèse.

3.1 ETUDE PAR ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

Il est intéressant dans un premier temps de comparer les valeurs expérimentales des rapports R aux valeurs attendues pour les différentes magnétite synthétisées. L'ATG a ainsi été utilisée pour évaluer la proportion effective en amidon dans les produits synthétisés et donc pour estimer la valeur de R expérimentale.

3.1.1 Magnétite obtenue par oxydation-précipitation

Les thermogrammes obtenus sous atmosphère inerte (N_2) pour les échantillons MOP et l'amidon sont montrés sur la figure 3.1.

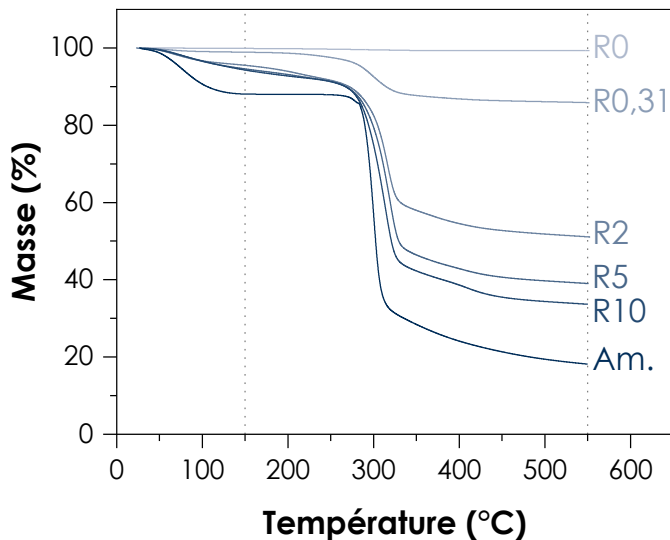


Figure 3.1 : Thermogrammes des échantillons MOP à différentes valeurs de R et de l'amidon obtenus sous atmosphère inerte (N₂).

Le thermogramme de l'échantillon R0 montre qu'il n'y a pas de perte de masse significative dans la plage de température étudiée. La perte de masse est inférieure à 0,8 % jusqu'à 550 °C et correspond à l'évaporation de l'eau. Pour l'amidon, le thermogramme révèle deux pertes de masse successives. La première perte de masse entre 50-150°C peut être attribuée à la déshydratation de l'amidon et la seconde à environ 300°C à sa décomposition thermique. Pour les matériaux composites, on observe également deux pertes de masse successives comme dans le cas de l'amidon. La première est une perte de masse liée à la déshydratation de la phase inorganique et de l'amidon et la deuxième, proviendrait uniquement de la décomposition de l'amidon. La variation de masse entre 150 et 550 °C ($\Delta m_{150-550}$) est donc proportionnelle à la quantité d'amidon dans l'échantillon et le pourcentage d'amidon dans l'échantillon peut être calculé par la relation suivante :

$$\%Amidon = \frac{\Delta m_{150-550}(\text{échantillon}) \times 100}{\Delta m_{150-550}(\text{amidon})} \quad (3.1)$$

Les pourcentages d'amidon calculés pour les échantillons MOP (R0,31-R10) sont donnés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Determination expérimentale du rapport R pour les échantillons MOP avec amidon par ATG.

Echantillon (MOP)	$\Delta m_{150-550}$ (%)	%Amidon (%)	R (calculé)
R0.31	13	19	0,3
R2	44	64	2,4
R5	55	79	5,3
R10	34	86	8,2
Amidon	70	100	-

Comme le montre le tableau, les valeurs de R calculées à partir des résultats d'ATG sont en accord avec les valeurs attendues. Des analyses répétitives sur d'autres échantillons devraient être cependant réalisées pour s'assurer de la fiabilité des mesures. En effet l'inhomogénéité de la dispersion de la magnétite dans l'amidon pourrait conduire à des écarts importants sur les valeurs calculées par rapport aux valeurs théoriques, en particulier pour R = 10.

3.1.2 Magnétite obtenue par coprécipitation

Les thermogrammes obtenus pour les magnétite MC et l'amidon sont illustrés sur la figure 3.2.

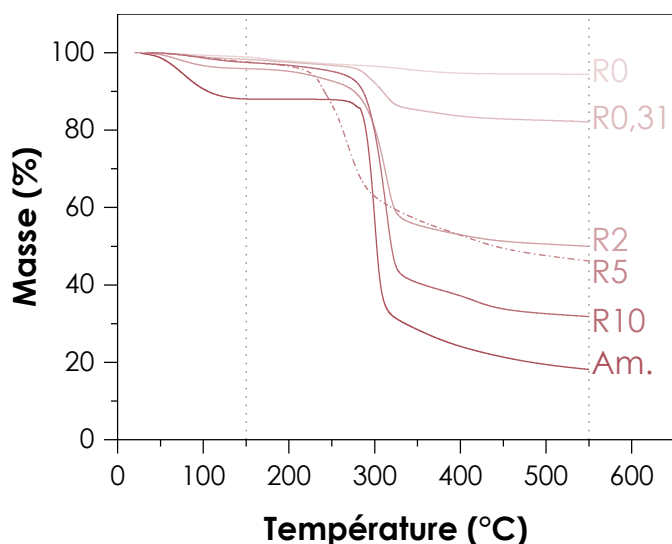


Figure 3.2 : Thermogrammes des échantillons MC à différentes valeurs de R et de l'amidon obtenus sous atmosphère inerte (N_2).

Les thermogrammes présentent des allures similaires à ceux obtenus pour les échantillons MOP (figure 3.1). Le thermogramme de R0 révèle à nouveau une seule perte de masse d'environ 4% entre 25 et 550 °C correspondant à

l'évaporation de l'eau. La valeur est un peu élevée en comparaison avec celle de l'échantillon MOP (R0), une différence d'humidité entre les échantillons pourrait en fait conduire à des variations sur la perte de masse. Les thermogrammes des autres échantillons présentent deux pertes successives semblables à celles observées pour les échantillons MOP. Le thermogramme de R5 diffère des autres car la décomposition de l'amidon a lieu à une température légèrement plus basse (~250 °C). L'interprétation en est délicate et d'autres mesures seront nécessaires pour confirmer cette observation. Les pourcentages d'amidon calculés à l'aide de l'équation 3.1 sont résumés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Détermination par ATG du rapport R pour les échantillons MC avec amidon.

Echantillon (MC)	$\Delta m_{150-550}$ (%)	%Amidon (%)	R (calculé)
R0.31	16	23	0,4
R2	46	66	2,7
R5	51	74	3,9
R10	66	94	22
Amidon	70	100	-

Les rapports R calculés pour les échantillons R0.31 à R5 sont assez conformes aux rapports attendus avec des écarts probablement liés à l'inhomogénéité des échantillons. Le rapport R calculé pour l'échantillon R10 est toutefois deux fois supérieur à celui attendu, démontrant la nécessité d'effectuer les mesures plusieurs fois.

3.2 ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

La microscopie électronique à transmission a été utilisée pour les études morphologique et structurale de deux échantillons de magnétite (R0 et R10) préparés selon les deux méthodes de synthèse.

3.2.1 Magnétite obtenue par oxydation-précipitation

La figure 3.3 présente les micrographies MET et MET haute résolution ainsi que les clichés SAED des échantillons de magnétite MOP R0 et R10.

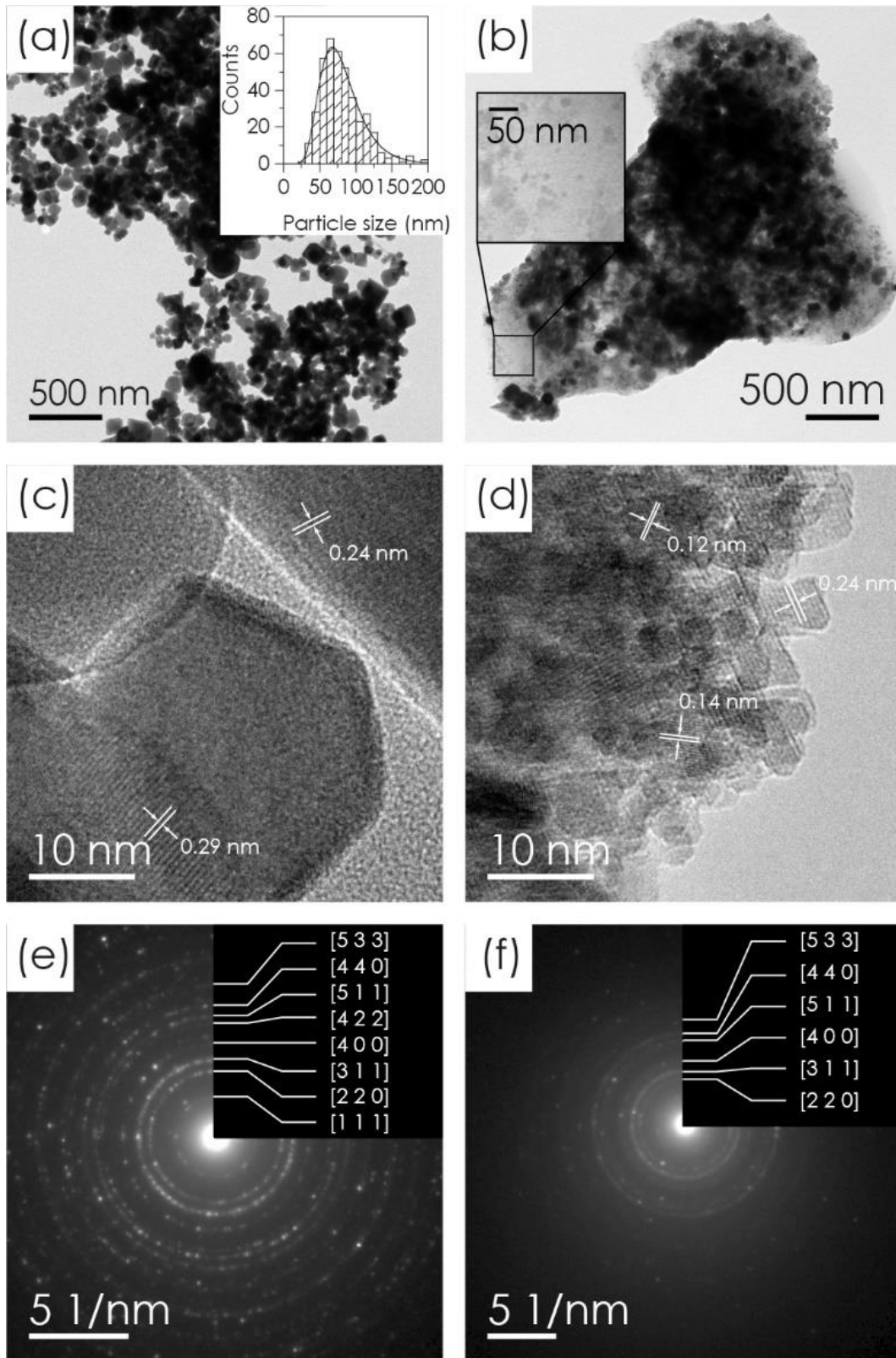


Figure 3.3 : Micrographies MET des échantillons MOP non fonctionnalisée R0 (a) et fonctionnalisée R10 (b) ; micrographies MET hautes résolutions des MOP non fonctionnalisée R0 (c) et fonctionnalisée R10 (d) ; clichés SAED des MOP non fonctionnalisée R0 (e) et fonctionnalisée R10 (f). L'insert dans la figure (a) donne la distribution de tailles des particules ajustée avec un profil log-normal.

Comme illustré, l'échantillon MOP R0 est composé principalement de nanoparticules de forme plus ou moins cubique accompagnées de quelques nanoparticules de forme hexagonale (figure 3.3(a) et (c)) avec une distribution de taille assez hétérogène (81 ± 30 nm, taille moyenne pour 400 particules). La micrographie MET haute résolution (figure 3.3(c)) du même échantillon révèle clairement des franges de réseau parallèles, indiquant une cristallinité élevée des nanoparticules. Les distances inter-franges mesurées sont d'environ 0,24 et 0,29 nm et peuvent être attribuées aux distances interréticulaires des plans cristallographiques (222) et (220) de la magnétite (données JCPDS 19-0629). La figure 3.3 (c) met également en évidence que les grains constituant R0 se présentent sous forme de monocristal avec des arêtes bien définies. Le cliché SAED de l'échantillon MOP R0 correspondant (figure 3.2(e)) est constitué d'anneaux discontinus caractéristiques des poudres cristallines (monocristaux présents en quelques nombres et orientés de façon aléatoire dans l'ouverture du diaphragme de sélection d'aire) (Andrews et coll., 1967). L'indexation des anneaux discontinus est en bon accord avec les résultats des analyses PXRD présentés ultérieurement (§ 3.3.1).

L'échantillon MOP R10 peut être quant-à-lui assimilé à des flocons d'amidon à l'intérieur desquels sont dispersées des nanoparticules d'oxyde de fer (figure 3.3(b)). La présence d'amidon rend difficile l'obtention d'une couche assez fine sur la grille d'analyse et l'exploitation des micrographies pour établir une statistique sur la distribution de tailles des particules est compliquée. Néanmoins, deux objets différents peuvent être distingués : de petites nanoparticules d'environ 10 nm que l'on peut observer sur la partie transparente de la matrice polymère (surface entourée d'un carré dans la figure 3.3(b)) et des nanoparticules de plus grandes tailles dans le même ordre de grandeur que pour l'échantillon MOP R0. Une observation approfondie de la micrographie MET haute résolution (figure 3.3(d)) révèle une autre différence entre R10 et R0. Lorsqu'on considère un grain assez gros de R10, il semble qu'il est constitué de nano-grains rassemblés en amas formant un système polycristallin qui contribue à la formation d'anneaux continus dans le motif SAED (figure 3.3(f)).

Des franges de réseau correspondant aux plans cristallographiques (444), (531) et (222) ($d_{hkl} \sim 0,12, 0,14$ et $0,24$ nm respectivement) caractéristiques de la magnétite sont également identifiées. Le cliché SAED de R10 présente moins d'anneaux que ceux de R0, mais les anneaux indexés sont caractéristiques d'une structure spinelle et sont en bon accord avec les résultats des analyses PXRD discutés ultérieurement (§ 3.3.1). La présence d'amidon doit affecter la diffraction des électrons et contribuer à l'extinction de certains anneaux de diffraction, mais la structure spinelle de l'oxyde de fer est maintenue. Les résultats obtenus par MET ne permettent pas d'identifier la nature de l'oxyde de fer et il sera fait appel par la suite à d'autres techniques de caractérisation pour confirmer la formation de la magnétite.

3.2.2 Magnétite obtenue par coprécipitation

La figure 3.4 présente les micrographies MET et les clichés SAED des échantillons de MC (R0) et (R10).

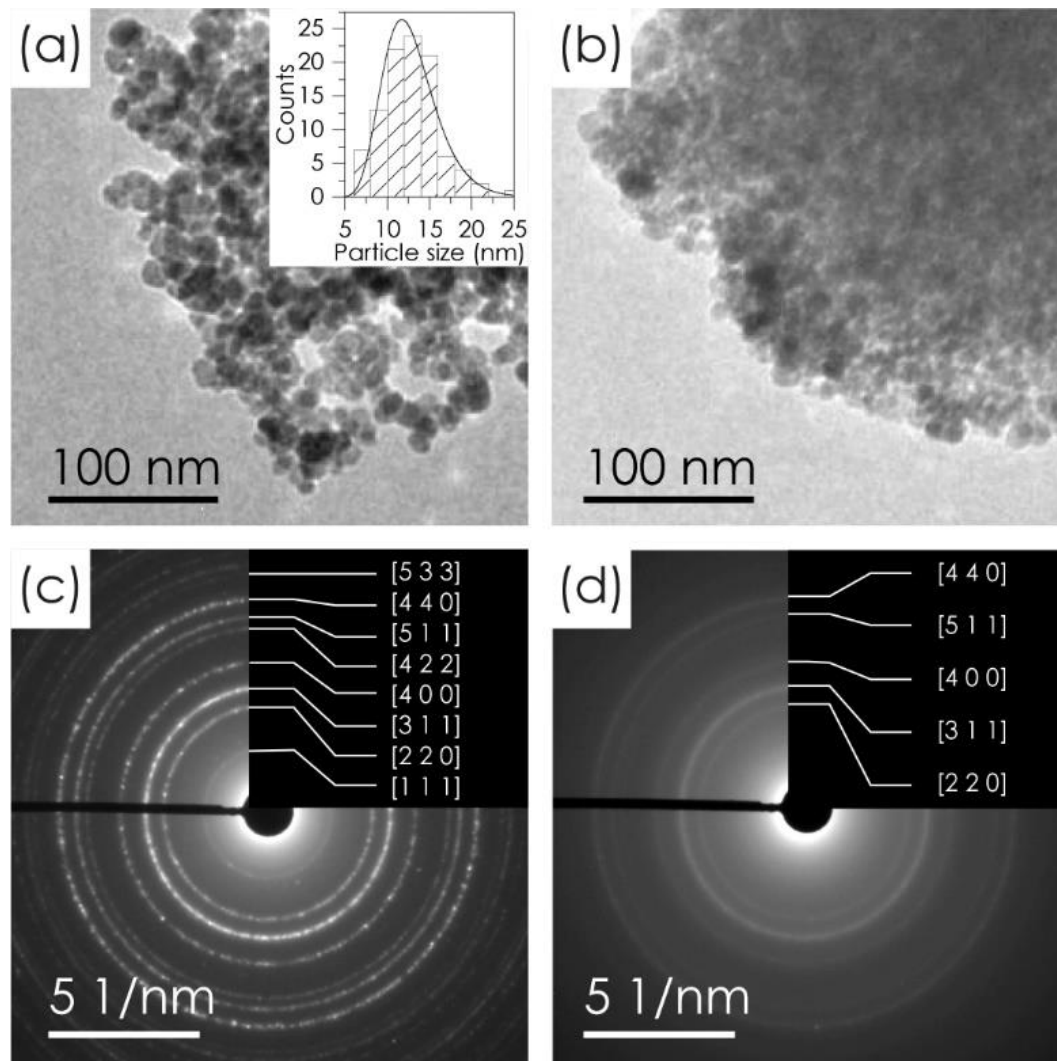


Figure 3.4 : Micrographies MET des échantillons MC non fonctionnalisée R0 (a) et fonctionnalisée R10 (b) ; clichés SAED des MC non fonctionnalisée R0 (c) et fonctionnalisée R10 (d). L'insert dans la figure (a) donne la distribution des tailles des particules ajustée avec un profil log-normal.

L'échantillon MC R0 est formé de nanoparticules plus ou moins sphériques et monodisperses (13 ± 3 nm, taille moyenne pour 100 particules) comme illustré sur la figure 3.4(a). Le cliché SAED présente des anneaux plus ou moins ponctués mais beaucoup plus continus que ceux observés pour l'échantillon MOP R0. En effet, lorsqu'il y a suffisamment de cristaux dans l'ouverture du diaphragme de sélection d'aire, des anneaux complets sont observés (**Andrews et coll.**, 1967) et la faible taille des particules de MOP R0 accroît considérablement le nombre de cristaux dans l'ouverture du diaphragme. Les anneaux sont indexables suivant la structure de la magnétite (données JCPDS n° 19-0629) ; cette analyse est corroborée par les résultats PXRD (§ 3.3.2).

L'échantillon MC R10 est quant à lui formé de nanoparticules plus ou moins sphériques et de taille voisine à celle de MC R0 englobées dans une matrice d'amidon (figure 3.4(b)). La répartition des particules est beaucoup plus homogène que celle observée pour l'échantillon MOP R10. La diffraction des électrons conduit à des anneaux sphériques indexables suivant la structure de la magnétite. Là encore l'extinction de certains anneaux peut être attribuée à l'atténuation par l'amidon et par une faible cristallinité de l'oxyde du fait de la taille limitée des particules.

3.3 ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRE

Au-delà des clichés SAED, les analyses structurales des matériaux synthétisés ont été menées de manière conjointe par des mesures de diffraction X.

3.3.1 Magnétite obtenue par oxydation-précipitation

Les diffractogrammes des échantillons MOP à différentes valeurs de R sont présentés sur la figure 3.5.

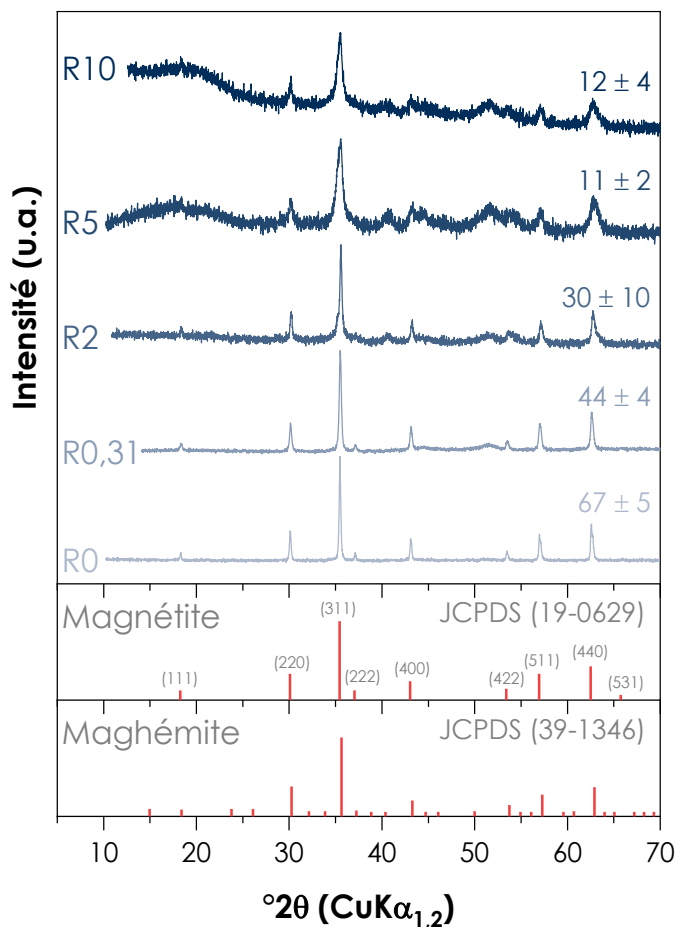


Figure 3.5 : Diffractogrammes des échantillons MOP à différentes valeurs de R et diffractogrammes de référence pour la magnétite et la maghémite issues de la base de données JCPDS. La valeur au-dessus de la partie droite de chaque spectre représente la taille moyenne des cristallites en (nm) avec son écart-type calculé selon la formule de Scherrer en prenant en compte les pics (311) et (440).

Si l'on considère le diffractogramme de l'échantillon MOP R0, tous les pics de diffraction peuvent être indexés suivant la structure spinelle inverse de la magnétite (données JCPDS n° 19-0629), corroborant les résultats de la MET haute résolution et de la diffraction électronique mentionnés auparavant. Cette structure spinelle inverse est essentiellement maintenue pour les échantillons MOP R0,31-10 car les positions des pics de diffraction restent inchangées. Cependant, la présence d'amidon amorphe entraîne l'apparition d'un large pic supplémentaire à 2θ compris entre 15 et 25° pour les échantillons ayant une valeur de R élevée (R5-10). Deux autres pics apparaissent à 2θ égal à $40,7$ et $51,6^\circ$ et peuvent être attribués à la présence d'une impureté (δ -FeOOH) (Polyakov et coll., 2012). On remarque également l'élargissement des pics de diffraction avec l'augmentation de R, ce qui indique une réduction de la taille des cristallites de l'oxyde de fer. Les tailles moyennes des cristallites ont été estimées en appliquant la formule de Scherrer sur les deux pics les plus intenses (311) et (440) après soustraction de la contribution de $K\alpha_2$ sur le profil des raies avec le logiciel X'Pert Highscore Plus v2.2b. La taille moyenne des cristallites en (nm) de tous les échantillons est indiquée au-dessus de chaque spectre dans la partie droite de la figure 3.3. Les valeurs calculées sont 67 ± 5 , 44 ± 4 , 30 ± 10 , 11 ± 2 et 12 ± 4 nm pour R0, R0.31, R2, R5 et R10 respectivement. Il est intéressant de constater qu'une petite quantité d'amidon (R0,31) dans le milieu de synthèse entraîne une forte diminution de la taille des cristallites de 67 nm à 44 nm. Cela suggère que l'amidon peut servir de point de nucléation, augmentant ainsi le nombre de petites cristallites. Pour des valeurs de R plus élevées, on observe une diminution supplémentaire de la taille des cristallites. On peut également émettre l'hypothèse que l'amidon induit des désordres dans la structure de l'oxyde en s'incrutant à l'intérieur de ce dernier, ce qui contribue à réduire la taille des domaines qui diffractent de manière cohérente. Dans le cas de l'échantillon R0, la taille calculée des cristallites est en accord avec la valeur obtenue par MET (80 ± 30 nm) ce qui indique l'obtention de particules monocristallines. Pour l'échantillon R10, l'estimation de la taille des particules par MET était difficile, ce qui rend intéressant le recours à une estimation de la taille des cristallites par PXR. La taille des cristallites peut donc être ajustée en faisant varier R.

Il est important de souligner que la structure de la magnétite et de la maghémite sont très similaires (figure 3.5). Par conséquent, la discrimination des deux phases est très difficile par PXR. En effet, les raies permettant de discriminer la magnétite de la maghémite (JCPDS 39-1346) sont de très faible intensité (< 7% de celle du pic principal (311)) ; compte tenu de la faible cristallinité des échantillons ces raies ne pourraient pas être identifiées dans un temps de mesure raisonnable. D'autres techniques de caractérisations doivent être utilisées pour identifier formellement l'une ou l'autre de ces deux phases comme la spectroscopie Raman ou Mössbauer car les différents oxydes de fer présentent respectivement des modes de vibration et des paramètres hyperfins distincts.

3.3.2 Magnétite obtenue par coprécipitation

Les diffractogrammes des échantillons MC à différentes valeurs de R sont présentés sur la figure 3.6.

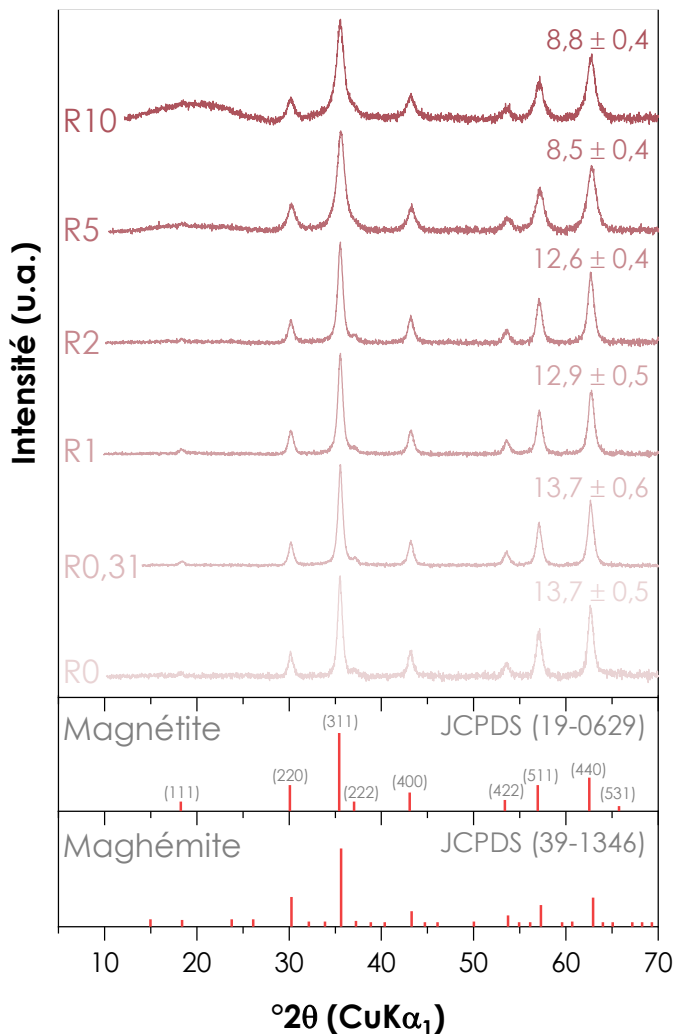


Figure 3.6 : Diffractogrammes des MC à différentes valeurs de R et diffractogrammes de référence pour la magnétite et la maghémite issues de la base de données JCPDS. La valeur au-dessus de la partie droite de chaque spectre représente la taille moyenne des cristallites (en nm) avec son écart-type calculé selon la formule de Scherrer en prenant en compte les pics (220), (311), (400), (511) et (440).

Les diffractogrammes des différents échantillons MC (R0-R10) sont très similaires et peuvent être indexés suivant la structure spinelle inverse de la magnétite (données JCPDS n° 19-0629). Ils présentent tous des pics de diffractions larges, correspondant à une taille de cristallites réduite. Aucun autre pic provenant d'une quelconque impureté n'est observé sauf un large pic issu de l'amidon pour R5 et R10 à 2θ (15-25°). Le rapport signal sur bruit est meilleur pour tous les diffractogrammes par rapport à ceux des échantillons MOP et davantage de pics peuvent être utilisés pour évaluer la taille des cristallites par la formule de Scherrer. De plus, la soustraction de la contribution de $K\alpha_2$ sur la largeur des raies n'est plus nécessaire car les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ sont séparées en amont à l'aide d'un monochromateur (Ge (111)). La taille des cristallites calculée en appliquant la formule de Scherrer sur les pics (220), (311), (400), (511) et (440) est évaluée à $13 \pm 0,5$, $13 \pm 0,6$, $13 \pm 0,5$, $12,9 \pm 0,5$, $12 \pm 0,4$, $8,5 \pm 0,4$ et $8,8 \pm 0,4$ nm pour R0, R0.31, R1, R2, R5 et R10 respectivement. L'effet de l'augmentation du rapport R sur la taille des cristallites est moins significatif par rapport aux observations faites dans le cas des échantillons MOP. Tout de même, une taille de cristallite de ~ 9 nm est obtenue à valeur de R élevée.

3.4 ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

La spectroscopie Raman est une technique de choix pour discriminer entre les différentes phases d'oxyde de fer.

3.4.1 Magnétite obtenue par oxydation-précipitation

Les spectres Raman des échantillons MOP et de l'amidon sont présentés sur la figure 3.7.

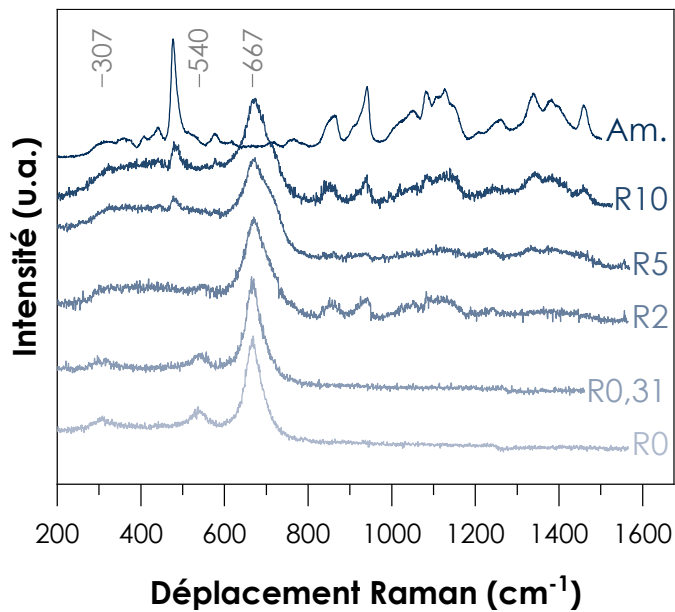


Figure 3.7 : Spectres Raman des MOP à différentes valeurs de R et de l'amidon.

Les principales bandes correspondant aux modes A_{1g} , T_{2g} et E_g de la magnétite sont clairement mises en évidence à 667, 540 et 307 cm^{-1} respectivement pour l'échantillon R0. Les positions des bandes sont en bon accord avec les valeurs de la littérature [45,46]. L'absence d'une bande large vers 1400 cm^{-1} et d'un épaulement à $\sim 715 \text{ cm}^{-1}$ témoigne de l'absence de maghémite. En présence d'amidon, les bandes T_{2g} et E_g deviennent de moins en moins visibles en raison de la superposition avec les bandes de l'amidon dans la région de 200-600 cm^{-1} . La bande centrée à 667 cm^{-1} s'élargit à mesure que le rapport R augmente, ce qui suggèrerait une oxydation partielle de la magnétite en maghémite, la faible taille des particules pouvant en effet favoriser leur oxydation par l'oxygène de l'air. Un artéfact de mesure pourrait être envisagé : en effet un échauffement sous le faisceau laser pourrait favoriser l'oxydation de la magnétite, effet favorisé par la faible taille des particules obtenues pour de fortes valeurs de R. Néanmoins, cette dernière hypothèse semble devoir être abandonnée aux vues des résultats de spectroscopie Raman obtenus sur les nanoparticules MC présentés dans le paragraphe suivant (§ 3.4.2).

Les bandes provenant de l'amidon ne sont pas suffisamment bien résolues pour les matériaux composites pour pouvoir obtenir des informations d'ordre chimique sur la partie organique du matériau. Des caractérisations plus approfondies avec les spectroscopies FTIR et XPS ont été effectuées (§ 3.6 et 3.7).

La spectroscopie Raman identifie formellement la formation de magnétite comme principale phase d'oxyde de fer par la méthode d'oxydation précipitation du Fe(II) et révèle également une éventuelle oxydation de la magnétite à R élevée.

3.4.2 Magnétite obtenue par coprécipitation

Les spectres Raman des échantillons MC et de l'amidon sont donnés sur la figure 3.8.

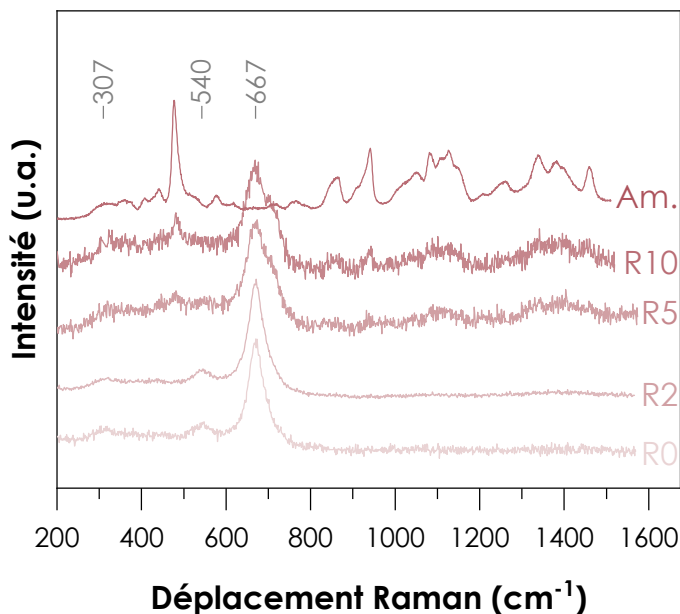


Figure 3.8 : Spectres Raman des MC à différentes valeurs de R et de l'amidon.

Les trois bandes caractéristiques de la magnétite sont observées dans tous les spectres des échantillons MC. L'épaulement à $\sim 715 \text{ cm}^{-1}$ est absent pour les échantillons R0 et R2 mais apparaît dans les échantillons avec une valeur de R supérieure. Comme évoqué précédemment (§ 3.4.1), ces mesures conduisent à exclure une oxydation des particules sous l'effet thermique du laser (par ailleurs utilisé à une faible puissance de 0.05 mW). En effet, il apparaît que les spectres Raman de particules MC qui dans tous les cas ont un faible diamètre ($\sim 10 \text{ nm}$) présentent ou non un épaulement à $\sim 715 \text{ cm}^{-1}$. L'origine de cet épaulement ne pourrait être que le fruit d'une oxydation fortuite de la magnétite survenue au cours de la synthèse.

La méthode de synthèse par coprécipitation permet également d'avoir la magnétite comme phase principale d'oxyde de fer.

3.5 ETUDE PAR SPECTROMETRIE MÖSSBAUER

La spectrométrie Mössbauer a été utilisée pour étudier les propriétés structurales et magnétiques des produits synthétisés.

3.5.1 Magnétite obtenue par oxydation-précipitation

3.5.1.1 Mesures à température ambiante

Les spectres Mössbauer enregistrés à température ambiante (298 K) pour les échantillons MOP à différentes valeurs de R sont présentés sur la figure 3.9 et les paramètres hyperfins résultants des ajustements sont rassemblés dans le tableau 3.3.

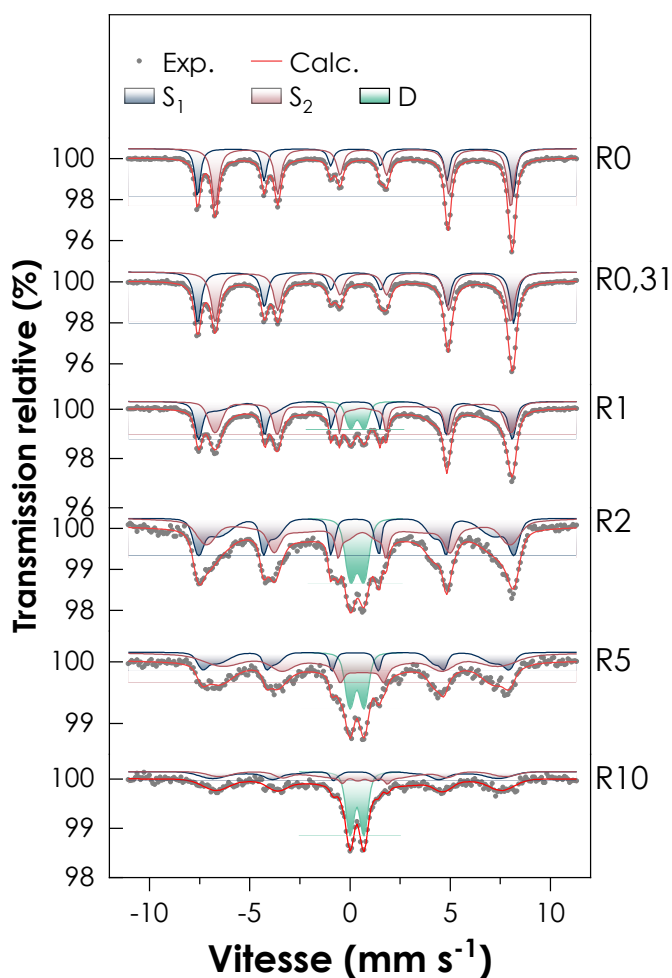


Figure 3.9 : Spectres Mössbauer à température ambiante pour des valeurs croissantes de R dans le cas des magnétite MOP. Les spectres sont ajustés en utilisant des profils lorentziens pour R0 et R0,31 et le modèle VBF de R1 à R10.

Tableau 3.3 : Paramètres hyperfins issus des ajustements des spectres enregistrés à température ambiante pour les échantillons de MOP.

Echantillon	T (K)	Site	CS (mm s ⁻¹)	Δ ou ε (mm s ⁻¹)	H _{hf} ou (T)	AR (%)	δ
R0	298	S ₁	0,28	0,00	48,8	38	0,02
		S ₂	0,66	-0,01	45,7	62	
R0.31	298	S ₁	0,29	0,00	48,8	44	0,06
		S ₂	0,66	-0,01	45,7	56	
R1	298	D	0,36	0,70	-	10	
		S ₁	0,28	0,00	45,9	40	
		S ₂	0,65	0,00	38,5	50	
R2	298	D	0,36	0,69	-	15	
		S ₁	0,28	0,03	45,3	35	
		S ₂	0,51	-0,10	36,9	50	
R5	298	D	0,35	0,70	-	17	
		S ₁	0,28	0,01	44,4	24	
		S ₂	0,56	-0,04	35,1	59	
R10	298	D	0,35	0,69	-	36	
		S ₁	0,29	-0,01	41,7	29	
		S ₂	0,68	-0,06	26,3	35	

CS : center shift relatif au fer alpha, Δ : éclatement quadrupolaire du doublet ε : décalage quadrupolaire dans le cas d'une combinaison d'interactions quadrupolaire et magnétique, H_{hf} : champ hyperfin (valeur moyenne dans le cas d'une distribution $\langle H_{hf} \rangle$), AR : abondance relative, δ : écart à la stœchiométrie.

L'échantillon MOP R0 présente deux sextuplets étroits S₁ et S₂ attribués aux ions Fe³⁺ en site tétraédrique et aux ions Fe^{2,5+} en site octaédriques respectivement. Les valeurs des paramètres hyperfins des deux sextuplets sont en accord avec ceux de la magnétite massive (« bulk ») bien cristallisée (Vandenberghé et coll., 2000) corroborant les résultats obtenus par spectroscopie Raman. A partir de l'abondance relative (AR) de S₁ et S₂, l'écart à

la stœchiométrie δ de la magnétite ($\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$) peut être déterminé à l'aide des équations (3.2) et (3.3) (Zegeye et coll., 2011).

$$\delta = \frac{(2\beta - 1)}{(6\beta + 5)} \quad (3.2)$$

$$\beta = \frac{AR(S_1)}{AR(S_2)} \quad (3.3)$$

La valeur de δ obtenue pour R0 est égale à 0,02, ce qui indique que l'échantillon est très proche d'une magnétite stœchiométrique. L'échantillon R1 présente également deux sextuplets attribués aux mêmes environnements du fer que dans le cas de R0. L'écart à la stœchiométrie est légèrement plus élevé que celui de R0 ($\delta = 0,06$). Il est à noter que le modèle lorentzien a été utilisé dans le logiciel Recoil pour l'ajustement des spectres de R0 et R0,31.

Avec l'augmentation de R, les spectres Mössbauer deviennent plus complexes (à partir de R1), comme le reflète l'apparition du doublet quadrupolaire ainsi que l'élargissement significatif des sextuplets. On observe donc l'évolution graduelle d'un spectre avec des raies à profil lorentzien, caractérisant un ordre magnétique à longue distance (échantillons R0 et R0,31), à un spectre présentant un profil plus complexe : superposition d'un doublet et d'un sextuplet à raies larges caractéristiques d'un ordre magnétique moindre. A ce stade, trois hypothèses peuvent rendre compte des spectres obtenus pour des valeurs de $R \geq 1$: ces spectres peuvent être la résultante (i) de la superposition des spectres de différentes phases, (ii) d'effets dynamiques résultant de fluctuation dans l'environnement local des noyaux de fer sondés, tels que ceux qui sont observés pour des phases superparamagnétiques, enfin (iii) les deux causes (i) et (ii) peuvent être impliquées.

La diminution de la taille des cristallites pour des R croissants qui a été constatée par MET et PXRD suggère que le superparamagnétique peut expliquer tout ou partie des modifications des spectres Mössbauer à forte valeur de R. L'équation de Néel (équation 1.2) traduit la forte dépendance en température du temps de relaxation du spin d'une particule

superparamagnétique. La validation du comportement superparamagnétique des échantillons nécessite donc des mesures aux basses températures.

3.5.1.2 Mesures en fonction de la température

Afin de vérifier l'hypothèse de la présence de superparamagnétisme et de mieux comprendre le comportement magnétique dynamique de la magnétite dans la matrice d'amidon, les spectres Mössbauer de l'échantillon MOP R10 ont été enregistrés à différentes températures. La figure 3.10 montre l'évolution progressive des spectres Mössbauer pour une réduction de la température de 298 K à 9 K : la contribution magnétique augmente progressivement, tandis que l'abondance relative du doublet diminue. Cette observation confirme la présence de particules dans un état superparamagnétique car la diminution de la proportion du doublet est liée à l'augmentation du temps de relaxation des particules de petites tailles en vertu de la dépendance de ce dernier avec la température selon l'équation de Néel (équation 1.2).

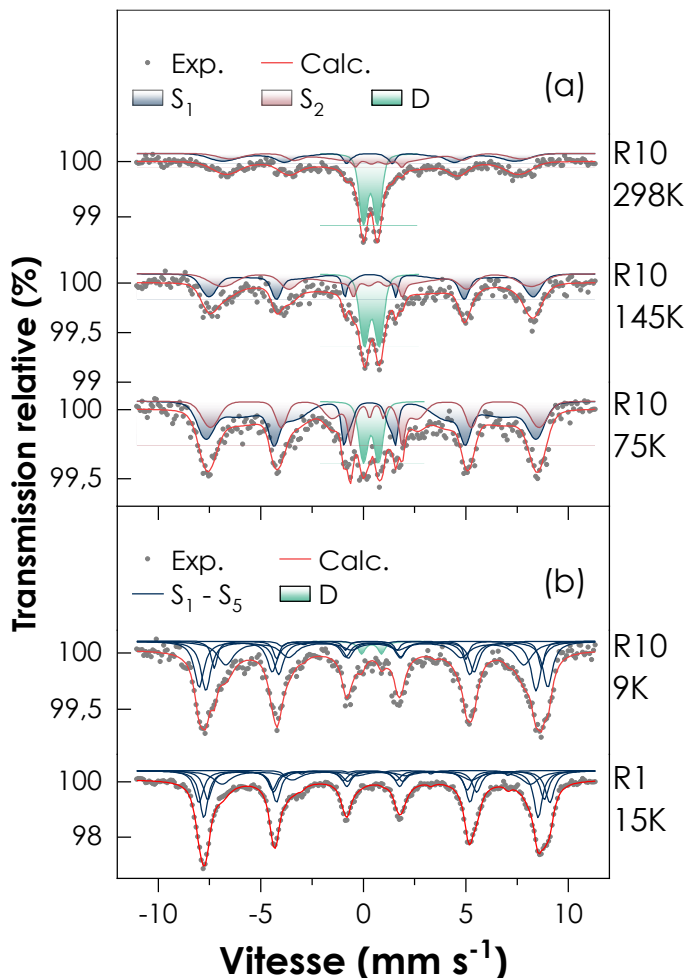


Figure 3.10 : Evolution du spectre Mössbauer en fonction de la température pour la MOP (R10). Les spectres sont ajustés en utilisant le modèle VBF (a) et le modèle lorentzien (b). Le spectre Mössbauer de la MOP (R1) à 15 K est donné à titre de comparaison.

3.5.1.3 *Discussion*

Afin d'affiner la compréhension des propriétés chimiques, structurales et magnétiques des magnétite MOP fonctionnalisées la déconvolution de leurs spectres Mössbauer est nécessaire. Contrairement à ce qui est observé pour de faibles valeurs de R, les spectres des échantillons R1 à R10 à température ambiante ne peuvent être modélisés à l'aide de composantes au profil lorentzien et le modèle de distribution de champs hyperfins VBF (Voigt-Based Fitting analysis) implémenté dans le logiciel Recoil a été utilisé pour rendre compte des élargissements des raies (**Rancourt et Ping**, 1991). Les spectres expérimentaux des échantillons R1 à R10 ont été ajustés à l'aide d'un doublet avec une distribution Gaussienne et de deux distributions de champs hyperfins (HFD de l'anglais « Hyperfine Field Distribution ») correspondant aux deux environnements du fer attendus dans une structure spinelle inverse.

L'allure des spectres Mössbauer des échantillons R(1-10) suggère une large distribution de tailles des particules conduisant à une distribution du temps de relaxation (**Mørup et coll.**, 1976). Compte tenu de la variation exponentielle du temps de relaxation en fonction du volume des nanoparticules, plusieurs régimes de relaxation peuvent exister au sein d'un même échantillon. Le doublet quadrupolaire peut être attribué aux plus petites particules isolées dans la matrice d'amidon avec un temps de relaxation très rapide et les sextets larges, à la somme des contributions des particules de plus grandes tailles et/ou des petites particules agrégées avec des temps de relaxation plus élevés. En effet l'agrégation des particules élèverait leur temps de relaxation du fait de la présence d'interaction dipolaire magnétique forte (**Dormann et coll.**, 1996 ; **Mørup**, 1990). Cette interprétation est en accord avec les observations précédentes en MET de R10 (§ 3.2.1).

Les paramètres hyperfins des doublets (Tableau 3.3), en particulier les « center shift » (CS $\sim 0,35$) suggèrent la présence de fer de valence +3 en proportion importante dans les petites particules comme dans le cas de la maghémite, ce qui pourrait expliquer l'apparition d'un épaulement vers $\sim 715 \text{ cm}^{-1}$ en spectroscopie Raman pour les échantillons à R élevée. La présence d'un éclatement quadrupolaire pourrait provenir des atomes de fer en surface, très

important dans les nanoparticules de très petite taille où la symétrie n'est plus la même que dans le matériau massif conduisant à un gradient de champ électrique non sphérique. Dans la littérature, il a été rapporté que pour la magnétite superparamagnétique, les paramètres hyperfins (CS et Δ) sont très proches des valeurs observées ici (**Klekotka et coll.**, 2018 ; **Roca et coll.**, 2007 ; **Si et coll.**, 2004 ; **Silva et coll.**, 2014). L'abondance relative du doublet augmente progressivement avec la quantité d'amidon de 10 à 36% pour des R croissants dans la gamme 1 à 10. On attend une agrégation des particules plus importante dans l'échantillon R5 que dans R10 parce que les deux ont à peu près la même taille de cristallites pour une quantité d'amidon deux fois plus importante pour R10. Or l'abondance relative du doublet représente 17 % dans l'échantillon R5 et 36 % dans R10 : cette différence peut en partie être attribuée à une meilleure dispersion de la magnétite dans l'amidon.

Concernant les composantes magnétiques, une légère diminution du CS du sextet S_2 est observée pour les échantillons (R1-10), notamment celui de R2 et R5 par rapport à R0. Cela suggère un défaut de fer (II) dans les sites octaédriques par rapport à la magnétique stœchiométrique (**Roca et coll.**, 2007). Les champs hyperfins moyens $\langle H_{hf} \rangle$ des sextuplets S_1 et S_2 diminuent quant à eux à mesure que R augmente. Cette réduction pourrait être corrélée à la diminution des tailles des particules qui conduit la diminution des temps de relaxation et donc une fluctuation de plus en plus rapide de l'aimantation. De plus, une détermination précise de l'abondance relative des deux sextuplets n'est plus possible en raison de non unicité des résultats issus de la déconvolution et l'application de la formule pour la détermination de la stœchiométrie n'est plus pertinente.

En appliquant la définition de la température de blocage moyenne T_B , définie comme la température à laquelle les abondances relatives des composantes magnétiques (sextets) et superparamagnétique (doublet et/ou singulet) sont égales, dans le cas d'un matériau magnétique avec une distribution de tailles, les échantillons R1 à R10 possèdent une température de blocage en dessus de 298 K.

Les ajustements des spectres Mössbauer obtenus à basse température pour MOP R10 sont présentés dans la figure 3.10 et les paramètres hyperfins correspondants sont donnés dans le tableau 3.4. Comme pour le spectre enregistré à la température ambiante, un modèle VBF est utilisé pour les spectres à 145 et 75, en revanche à 9 K un modèle lorentzien est utilisé comme établi dans la littérature pour l'ajustement du spectre de la magnétite « bulk » en dessous de la température de Verwey (**Doriguetto et coll.**, 2003 ; **Hargrove et Kündig**, 1970 ; **Srivastava et coll.**, 1981).

Tableau 3.4 : Paramètres hyperfins issus des ajustements des spectres enregistrés à différentes températures pour l'échantillon de MOP (R10), et du spectre de R1 à 15K.

Echantillon	T (K)	Site	CS (mm s ⁻¹)	Δ ou ε (mm s ⁻¹)	H _{hf} ou <H _{hf} > (T)	RA (%)
R10	298	D	0,35	0,69	-	36
		S ₁	0,29	-0,01	41,7	29
		S ₂	0,68	-0,06	26,3	35
R10	145	D	0,41	0,73	-	25
		S ₁	0,36	0,02	44,7	37
		S ₂	0,68	-0,03	33,7	39
R10	75	D	0,37	0,74	-	13
		S ₁	0,34	0,03	44,1	55
		S ₂	0,59	-0,04	36,4	32
R10	9	D	0,40	1,00	-	3
		S ₁	0,45	-0,08	49,9	31
		S ₂	0,49	0,01	52,7	29
		S ₃	0,55	0,16	49,5	10
		S ₄	0,56	-0,03	45,1	25
		S ₅	0,90	1,00	34,0	2
R1	15	S ₁	0,43	-0,06	50,5	33
		S ₂	0,56	-0,02	53,0	24
		S ₃	0,47	0,15	50,9	21
		S ₄	0,76	-0,14	46,6	20
		S ₅	0,90	0,70	33,7	2

Cette analyse permet de quantifier l'évolution de l'abondance relative de la contribution magnétique qui augmente progressivement avec la diminution de la température, tandis que l'abondance relative du doublet diminue de 36 à 3% entre 298 et 9 K.

A très basse température, le spectre Mössbauer de R10 a été ajusté par 5 sextuplets et un doublet lorentziens. En effet en dessous de la température de

Verwey (proche de ~ 120 K pour une magnétite massive proche de la stoechiométrie) la magnétite passe dans une structure monoclinique, diminuant son degré de symétrie et cinq environnements d'atomes de fer peuvent être distingués par spectroscopie Mössbauer (**Srivastava et coll.**, 1981). Cela s'accompagne de la suppression des sauts électroniques entre Fe^{2+} et Fe^{3+} dans les sites octaédriques. Les cinq sextets (S_1 à S_5) peuvent être attribués aux ions Fe^{3+} dans un site tétraédrique et aux ions Fe^{3+} et Fe^{2+} dans les sites octaédriques. Les paramètres hyperfins obtenus sur MOP R10 sont en accord raisonnable avec ceux rapportés dans la littérature pour la magnétite à très basse température (**Daou et coll.**, 2006 ; **Dézi et coll.**, 2008 ; **Doriguetto et coll.**, 2003 ; **Hargrove et Kündig**, 1970 ; **Srivastava et coll.**, 1981). La présence des caractéristiques proéminentes, en particulier les paramètres hyperfins du sextuplet S_5 (CS élevé $\sim 1 \text{ mm s}^{-1}$, décalage quadripolaire élevé $\varepsilon \sim 1 \text{ mm s}^{-1}$ et H_{hf} faible $\sim 34 \text{ T}$) indique la présence de Fe^{2+} dans les sites octaédriques et confirme la formation de magnétite. Pour s'en assurer, un test colorimétrique à la 1,10-phenantroline a été effectué. La formation d'un complexe rouge-orange témoigne de la présence d'ions Fe^{2+} . En comparant les spectres de R10 et R1 à 9 et 15 K respectivement, les raies du spectre de R10 semblent être plus larges. A ces températures, l'élargissement dû aux effets de relaxation thermique peut être considéré comme négligeable. Ceci suggère donc plutôt des perturbations des environnements atomiques du fer plus importantes pour R10 que pour R1 attribuables notamment aux sites de surface où la symétrie n'est plus respectée et qui sont plus nombreux dans le premier échantillon (**Herojit Singh et coll.**, 2018).

3.5.2 Magnétite obtenue par coprécipitation

Les spectres Mössbauer à différentes températures enregistrés pour les échantillons MC R0, R5 et R10 sont présentés sur la figure 3.11 et les paramètres hyperfins issus de leurs déconvolutions sont regroupés dans le tableau 3.5.

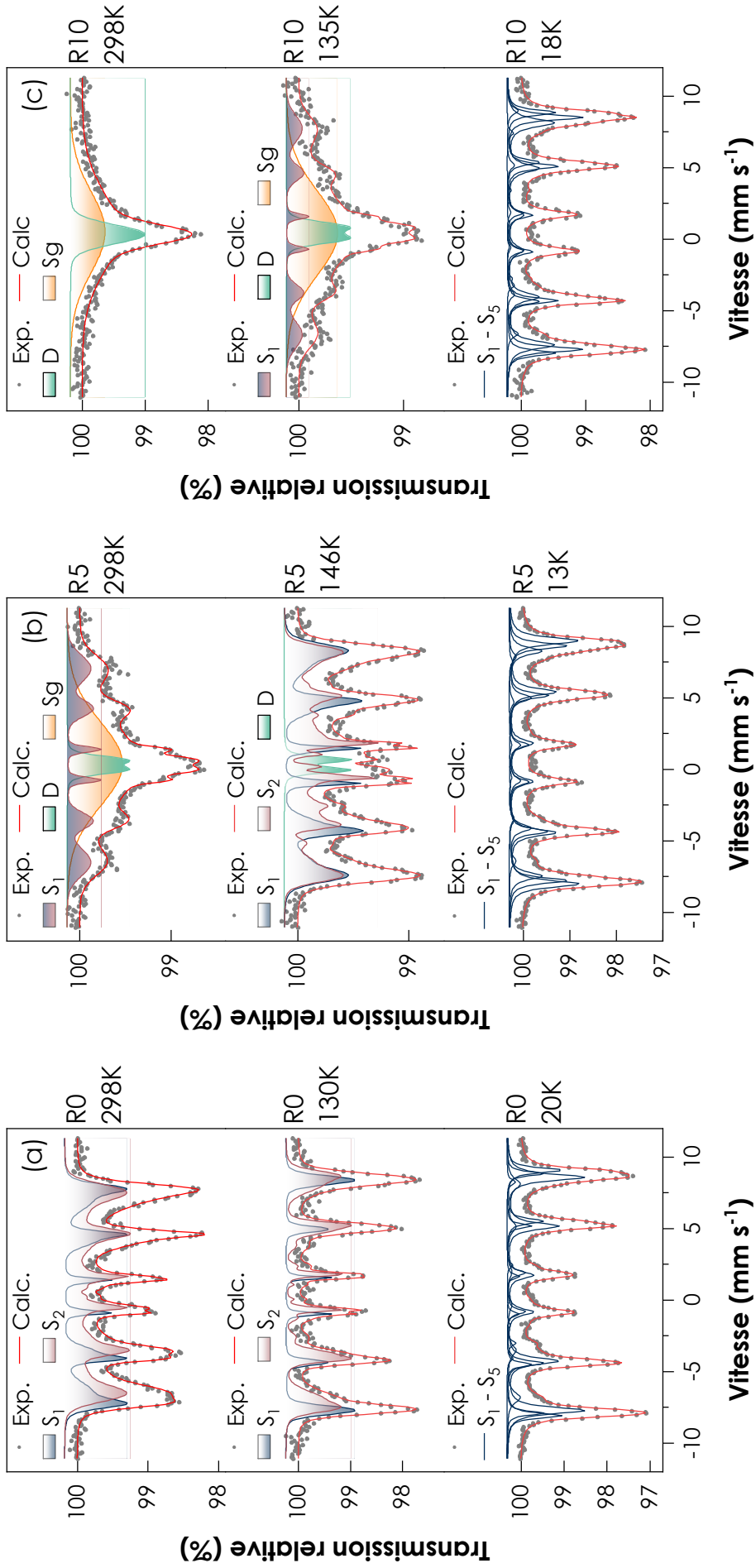


Figure 3.11 : Evolution du spectre Mössbauer en fonction de la température pour les échantillons MC : R0 (a), R5 (b) et R10 (c)

Tableau 3.5 : Paramètres hyperfins issus des ajustements des spectres enregistrés à différentes températures pour l'échantillon de MOP (R10), et du spectre de R1 à 15K.

Echantillon	T	Site	CS	Δ ou ε	H_{hf} ou $\langle H_{hf} \rangle$	RA
	(K)		(mm s ⁻¹)	(mm s ⁻¹)	(T)	(%)
R0	298	S ₁	0,27	0,01	44,0	38
		S ₂	0,54	-0,03	35,1	62
R0	130	S ₁	0,33	0,02	49,9	35
		S ₂	0,59	0,01	45,9	65
R0	20	S ₁	0,41	0,1	51,9	14
		S ₂	0,53	-0,03	53,2	25
		S ₃	0,45	-0,01	50,5	45
		S ₄	0,73	-0,07	46,3	12
		S ₅	0,90	1,72	34,9	4
R5	298	S ₁	0,30	-0,03	42,0	32
		D	0,31	0,69	-	13
		S _g	0,38	-	-	56
R5	146	S ₁	0,35	0,1	46,4	41
		S ₂	0,51	-0,12	37,0	52
		D	0,32	0,73	-	7
R5	13	S ₁	0,43	0,01	50,9	30
		S ₂	0,50	-0,00	52,7	42
		S ₃	0,43	-0,02	48,7	21
		S ₄	0,65	0,08	44,2	5
		S ₅	0,90	1,25	34,0	2
R10	298	D	0,34	0,98	-	34
		S _g	0,5	-	-	66
R10	135	S ₁	0,49	0,03	44,7	24
		D	0,44	0,87	-	17
		S _g	0,43	-	-	59
R10	18	S ₁	0,41	0,00	50,3	35
		S ₂	0,48	-0,04	52,1	22
		S ₃	0,42	0,00	48,1	33
		S ₄	0,92	0,27	48,4	7
		S ₅	1,21	0,87	33,1	3

Le spectre de l'échantillon MC R0 à température ambiante (298 K) diffère de celui de l'échantillon MOP R0 où les deux sextuplets sont bien résolus. Ici, les deux composantes magnétiques sont partiellement superposées du fait des élargissements des raies nécessitant l'utilisation du modèle VBF pour la déconvolution. Deux sextuplets avec une distribution du champ hyperfin ont été utilisés pour tenir compte des deux environnements du fer. Les paramètres hyperfins obtenus et notamment le CS sont cohérents avec ceux des ions Fe^{3+} en sites tétraédriques (sextuplet S_1 , $\text{CS} = 0,27 \text{ mm s}^{-1}$) et des ions $\text{Fe}^{2,5+}$ en sites octaédriques (sextuplet S_2 , $\text{CS} = 0,54 \text{ mm s}^{-1}$) de la magnétite. Néanmoins, une réduction du champ hyperfin est constatée pour les deux sextuplets. Ceci pourrait s'expliquer par la faible taille des nanoparticules ($\sim 14 \text{ nm}$) et la présence d'un état collectif des moments magnétiques dû aux interactions magnétiques dipôle-dipôle (**Mørup et coll.**, 1976). En effet, les interactions dipolaires magnétiques à longue distance sont importantes dans les échantillons de nanoparticules ferromagnétiques et ferrimagnétiques, conduisant à la formation d'un état collectif à des températures où les particules isolées seraient déjà superparamagnétiques. Dans une telle situation, le temps de relaxation est élevé par rapport au temps de mesure en spectrométrie Mössbauer mais le moment magnétique fluctue dans des directions proches de l'axe de facile aimantation (**Dormann et coll.**, 1996 ; **Mørup**, 1990). En baissant la température à 130 K, la relaxation s'amointrit et la fluctuation des moments magnétiques diminue ce qui conduit à l'augmentation du champ hyperfin moyen $\langle H_{\text{hf}} \rangle$ pour les deux sextuplets. A 20 K le spectre peut être reproduit avec 5 sextuplets lorentzien caractéristiques de la magnétite.

Le spectre de l'échantillon R5 présente les signes de superparamagnétisme à température ambiante. La réduction de la taille des cristallites ($\sim 9 \text{ nm}$) et la dilution des nanoparticules dans la matrice d'amidon, limitant les interactions dipolaires, favorisent l'apparition du phénomène de superparamagnétisme. Les nanoparticules avec un temps de relaxation très faible par rapport à τ_L contribueraient à la formation du doublet (AR $\sim 13\%$). La contribution des nanoparticules avec un temps de relaxation avoisinant τ_L a été reproduit par un singulet très large (**Tronc et coll.**, 1995) et comptabilise $\sim 56 \%$ du spectre

(composante Sg). La composante magnétique S_1 (AR $\sim 32\%$) pourrait être attribuée aux nanoparticules de plus grandes tailles ou agrégats de petites nanoparticules qui possèdent un temps de relaxation supérieur à τ_L . Bien que la magnétite présente deux environnements différents du fer, il apparaît délicat de proposer une déconvolution robuste en deux sextuplets de la contribution magnétique et ici une déconvolution avec une seule composante est proposée. Avec l'abaissement de la température à 146 K, le singulet Sg disparaît, ce qui pourrait s'expliquer par l'augmentation du temps de relaxation au-dessus de τ_L des nanoparticules qui sont à son origine et augmenterait la proportion de la composante magnétique. La partie magnétique du spectre a été déconvoluée en deux sextuplets et les paramètres hyperfins résultants sont compatibles avec ceux d'une magnétite. La composante S_1 , avec le plus grand champ hyperfin moyen ($\langle H_{hf} \rangle = 46,4$ T) et un CS = 0,35 peut être attribué au Fe^{3+} en sites tétraédriques et la composante S_2 , avec un champ plus faible ($\langle H_{hf} \rangle = 37,0$ T) et un CS = 0,51 peut être attribués aux $Fe^{2,5+}$ en sites octaédriques. La proportion du doublet D se trouve aussi réduite et l'augmentation du temps de relaxation de certaines nanoparticules pourrait aussi expliquer ce résultat. L'abondance relative de la contribution magnétique passe de 32 % à 298 K à 7% à 146 K, la température de blocage T_B de MC R5 apparaît alors comprise dans cet intervalle. A très basse température (13 K) le doublet a complètement disparu et la déconvolution du spectre avec 5 sextuplets lorentziens est caractéristique d'une magnétite.

Le spectre Mössbauer de l'échantillon R10 présente également les caractéristiques d'une relaxation superparamagnétique. La composante magnétique n'est plus observée comme dans le cas de R5 à température ambiante et seul le doublet superparamagnétique D et le singulet large Sg persistent. Or, les deux échantillons possèdent les mêmes tailles de cristallites (~ 9 nm), donc une meilleure dispersion des nanoparticules pourrait expliquer la différence observée. En descendant à 135 K, la composante magnétique apparaît et ne représente que $\sim 24\%$ du spectre. La température de blocage T_B de l'échantillon R10 est estimée en dessous de 135 K. A 18 K le

superparamagnétisme n'est plus observé et on retrouve le spectre d'une magnétite que l'on peut déconvoluer avec 5 sextuplets lorentziens.

3.6 ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La confirmation de la fonctionnalisation ainsi que l'étude des éventuelles modifications chimiques des éléments constitutifs des composites magnétite/amidon ont été réalisées par spectroscopie infrarouge.

3.6.1 Magnétite obtenue par oxydation-précipitation

Les spectres FTIR des MOP à différentes valeurs de R et de l'amidon sont présentés sur la figure 3.12.

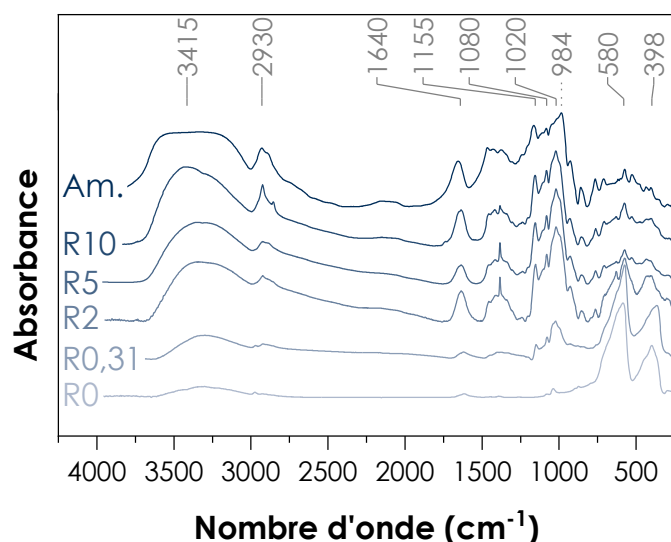


Figure 3.12 : Spectres FTIR des MOP à différentes valeurs de R et de l'amidon.

La magnétite non fonctionnalisée R0 présente deux bandes principales à 398 et 580 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons Fe-O de la magnétite, en bon accord avec les données rapportées dans la littérature (**Keiser**, 1982 ; **Poling**, 1969). Les bandes caractéristiques de l'amidon apparaissent entre 900 et 1200 cm^{-1} dès la valeur de R égale à 0,31 et augmentent progressivement en intensité avec l'augmentation de R. En parallèle, les bandes caractéristiques de la magnétite diminuent en intensité et la forte intensité des raies de l'amidon ne permet plus de les distinguer dans la région de 250 à 800 cm^{-1} à partir de R5. Ces observations permettent de mettre en évidence la fonctionnalisation de la magnétite par l'amidon. Les spectres FTIR ne présente pas de bandes d'absorption caractéristique des matériaux composites permettant de mettre en évidence une modification chimique de l'amidon. Toutefois, quelques

changements notables sont observés sur les positions des bandes se situant entre 900 et 1200 cm^{-1} qui peuvent être attribués au changement de structure de l'amidon après gélification à 90 °C (Goodfellow et Wilson, 1990 ; Liu et coll., 2002 ; van Soest et coll., 1995). Les déplacements des bandes pour l'amidon traité à 90 °C par rapport à celles de l'amidon brut sont illustrés sur la figure 3.13.

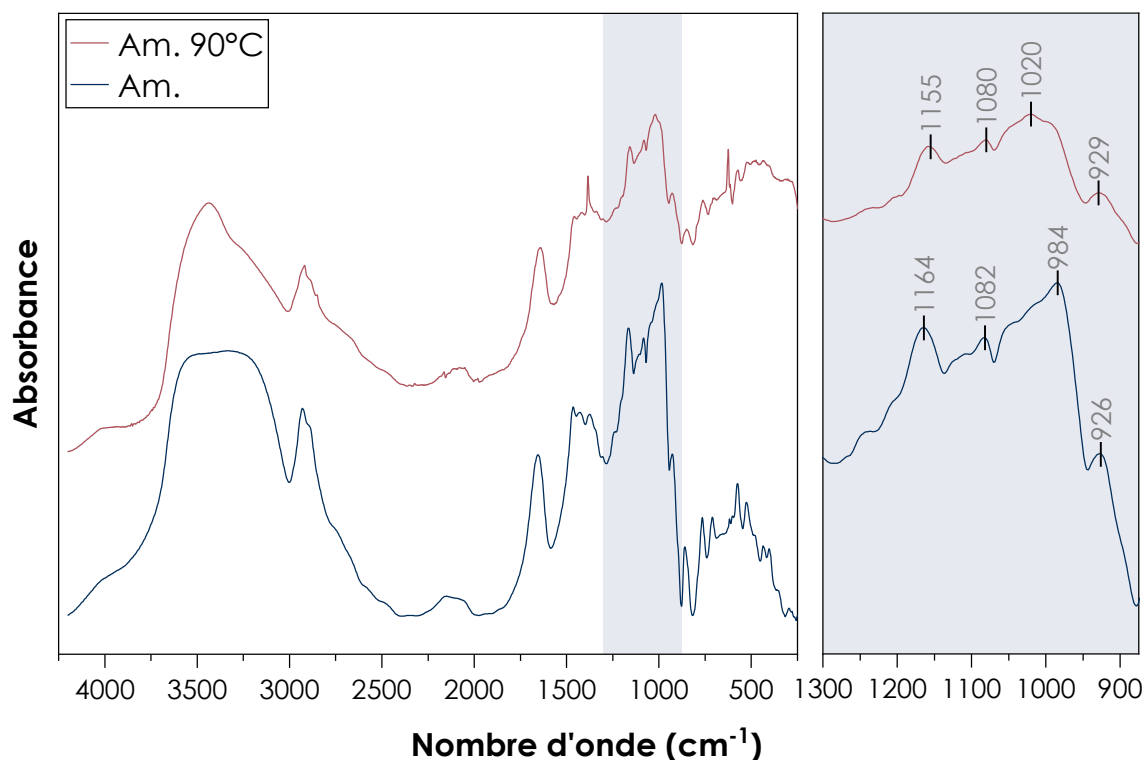


Figure 3.13 : Spectres FTIR de l'amidon et de l'amidon après gélification à 90 °C.

Il est délicat d'assigner clairement les bandes dans la gamme de 900 à 1200 cm^{-1} en raison du chevauchement de bandes. Néanmoins, les auteurs cités plus hauts ont attribué la bande située à 1020 cm^{-1} à la déformation C-O-H rencontrée souvent dans un amidon complètement gélatinisé et les bandes à 1080 et 1155 cm^{-1} au couplage des elongations des liaisons C-O, C-C et O-H, de la flexion et d'elongation asymétrique du pont glycosidique C-O-C à la fois. Ces bandes sont très sensibles à la cristallinité de l'amidon. On peut observer que les bandes situées à 984 et 1164 cm^{-1} de l'amidon non gélatinisé, qui a encore un certain ordre à court terme, sont déplacées à 1020 et 1155 cm^{-1} respectivement lorsque l'organisation structurale se rompt après traitement thermique pendant la synthèse des échantillons R0.31-R10. La bande correspondant à

l'élongation des groupements OH vers 3415 cm^{-1} semble aussi s'affiner, ceci en raison de la réorganisation des liaisons intra et inter-moléculaire OH...O dans l'amidon (Yadav et coll., 2017).

3.6.2 Magnétite obtenue par coprécipitation

Les spectres FTIR des MC à différentes valeurs de R et de l'amidon sont présentés sur la figure 3.14.

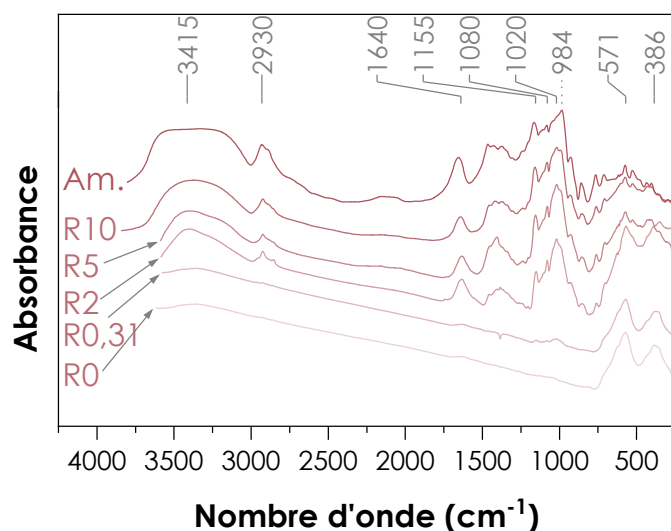


Figure 3.14 : Spectres FTIR des MC à différentes valeurs de R et de l'amidon.

Les bandes caractéristiques de la magnétite sont observées à 386 et 571 cm^{-1} . Elles sont décalées de 10 cm^{-1} unités environ vers les bas nombres d'onde par rapport à la magnétite MOP (R0). Aucune raison évidente pourrait expliquer ces résultats mais ces valeurs de nombres d'onde sont en bon accord avec les données de la littérature pour la magnétite obtenue par coprécipitation du Fe(II) et Fe (III) (Bakar, 2006 ; Silva et coll., 2013). Les bandes de l'amidon sont peu intenses pour l'échantillon R0,31 par rapport à son homologue MOP mais deviennent de plus en plus discernables à partir de R2. De même que pour la magnétite obtenue par oxydation-précipitation, aucune nouvelle bande n'apparaît dans les matériaux composites. Comme pour les échantillons MOP, le réarrangement structural de l'amidon est observé par les déplacements des pics dans la région de $900\text{ à }1200\text{ cm}^{-1}$ ainsi que par l'affinement de la bande vers 3415 cm^{-1} .

3.7 ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRON X

La spectroscopie XPS a été utilisée pour sonder la surface des échantillons afin d'extraire des informations sur la composition élémentaire et les fonctions chimiques présentes.

3.7.1 Magnétite obtenue par oxydation-précipitation

La figure 3.15 montre les spectres XPS basses résolutions et les spectres hautes résolutions des niveaux O1s et C1s des MOP et de l'amidon.

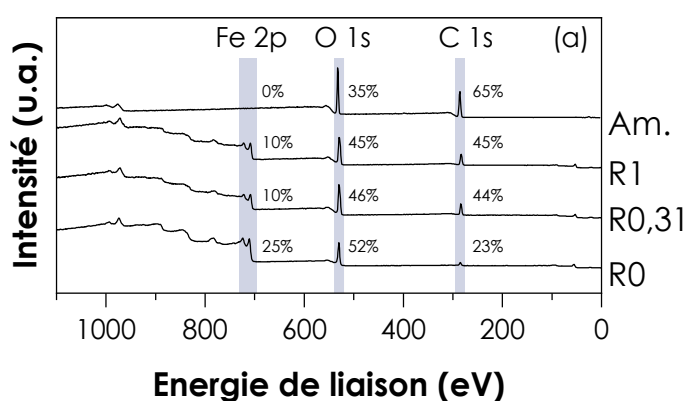
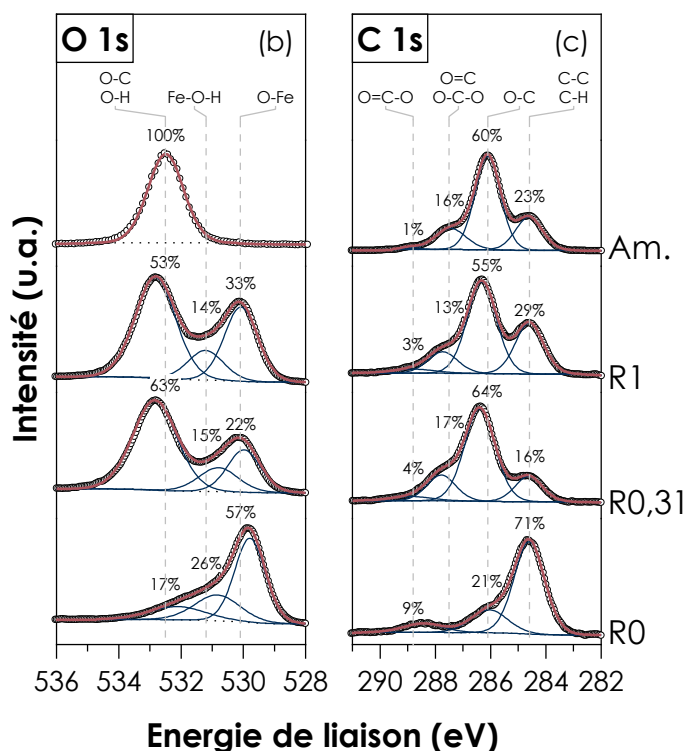


Figure 3.15 : Spectres XPS basses résolutions (0 – 1100 eV) (a), spectres XPS hautes résolutions des niveaux O 1s (b) et C 1s (c) des échantillons MOP à différentes valeurs de R et de l'amidon.



Le spectre basse résolution de l'amidon révèle deux pics de cœur à des énergies de liaison de ~285 eV et ~530 eV, correspondant aux niveaux 1s du carbone et de l'oxygène respectivement. Le rapport carbone/oxygène (C/O) est de 1,9, ce qui

est supérieur au rapport C/O attendu (1,2). Cette surestimation du rapport C/O est liée à la présence de carbone de contamination difficile à éviter pour les échantillons exposés à l'air. L'échantillon R0 présente quant-à-lui un pic supplémentaire sous forme de doublet à une énergie de liaison de ~ 710 eV provenant du couplage spin-orbite des électrons du niveau 2p du fer. Le rapport Fe/O est de 0,5, ce qui est inférieur au rapport théorique dans la magnétite (0,75) probablement en raison de la présence d'oxygène de contamination. Les spectres basses résolutions des échantillons R0,31 et R1 présentent les contributions à la fois de l'amidon et de la magnétite. Les compositions élémentaires sont, intermédiaires entre celle de l'amidon et de la magnétite.

Les spectres hautes résolutions des niveaux O 1s et C 1s révèlent plus de détails sur la spéciation des éléments à la surface. Le spectre O 1s de l'amidon est caractérisé par un pic à 532,5 eV provenant de l'oxygène lié à du carbone ou de l'hydrogène (O-C, O-H) dans l'amidon tandis que celui de la magnétite peut être décomposé en trois composantes. Le pic à 530,1 eV correspond à l'oxygène lié au fer (O-Fe), le pic à 530,8 eV à l'oxygène dans un oxyhydroxyde (Fe-O-H) et le pic à 532,1 eV à l'oxygène dans une liaison du type O-C ou O-H provenant d'une contamination. Les spectres O1s de R0,31 et R1 présentent les caractéristiques de l'amidon et de la magnétite. Les proportions des pics correspondant à des environnements O-Fe et Fe-O-H de la magnétite diminuent dans les matériaux composites tandis que la proportion du pic correspondant à O-C/O-H de l'amidon augmente ce qui confirme le recouvrement de la magnétite par l'amidon en accord avec les résultats des analyses par FTIR.

La décomposition du spectre C 1s de l'amidon fait appel à 4 composantes situées à 284,6 ; 286,1 ; 287,5 et 288,9 eV qui peuvent être attribuées à du carbone engagé dans une liaison (C-C, C-H), (C-O), (C=O, O-C-O) et (O-C=O) respectivement. Les pics caractéristiques de l'amidon se situent à 286,1 eV (C-O) et 287,5 eV (O-C-O), les autres contributions sont liées à la contamination de surface des échantillons (**Beamson et Briggs**, 1992 ; **Johansson et coll.**, 1999). Pour les composites R0,31 et R1, les spectres C 1s présentent une allure similaire à celle de l'amidon. Des analyses de la charge de surface des échantillons par zétamétrie confirment la présence d'amidon à la surface de la

magnétite et les propriétés électriques de surface des nano-composites sont très proches de celle de l'amidon dès une valeur de R égale à 0,31 (§ 3.8).

3.7.2 Magnétite obtenue par coprécipitation

La figure 3.16 présente les spectres XPS basses résolutions et les spectres hautes résolutions des niveaux O1s et C1s des MC et de l'amidon.

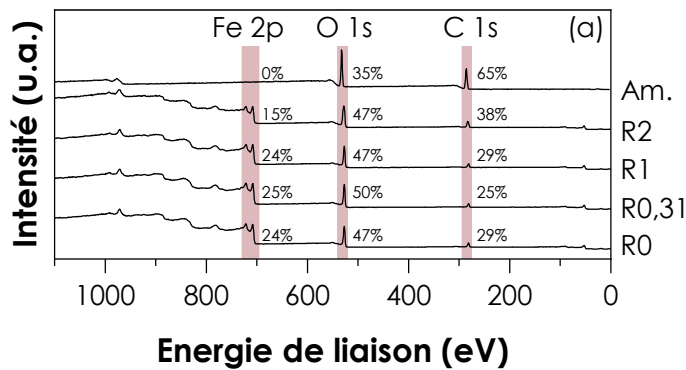
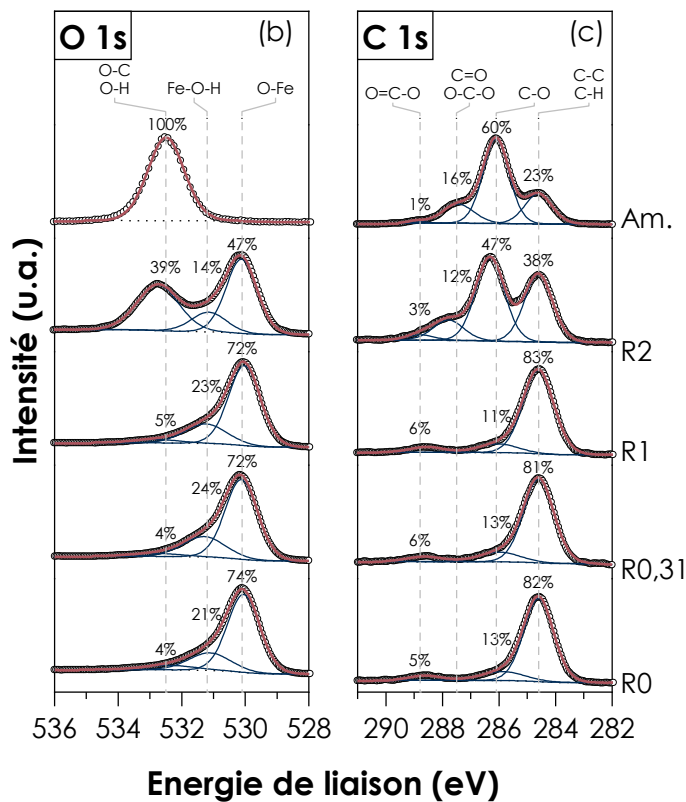


Figure 3.16 : Spectres XPS basses résolutions (0 – 1100 eV) (a), spectres XPS hautes résolutions des niveaux O 1s (b) et C 1s (c) des échantillons MOP à différentes valeurs de R et de l'amidon.



Le spectre basse résolution de l'échantillon R0 présente les mêmes caractéristiques que celui de l'échantillon MOP (R0) avec un rapport Fe/O de 0,5. Contrairement aux échantillons MOP, la fonctionnalisation n'est observée qu'à une valeur de R élevée (R = 2). En examinant les conditions de synthèse, l'amidon se trouve en milieu acide pendant la durée de gélification (~30 minutes)

dans le cas de la synthèse par coprécipitation. Cela pourrait engendrer l'hydrolyse partielle de l'amidon et cela joue probablement un rôle sur la fonctionnalisation. Ces résultats sont en accord avec ceux des analyses par zétamétrie (§ 3.8). Ce point reste à approfondir dans les travaux futurs.

3.8 ETUDE PAR ZETAMETRIE LASER

La variation du potentiel zêta en fonction du pH pour des suspensions de magnétite à différentes valeurs de R synthétisée par oxydation-précipitation et coprécipitation ainsi que pour l'amidon gélatinisé est illustrée sur la Figure 3.17.

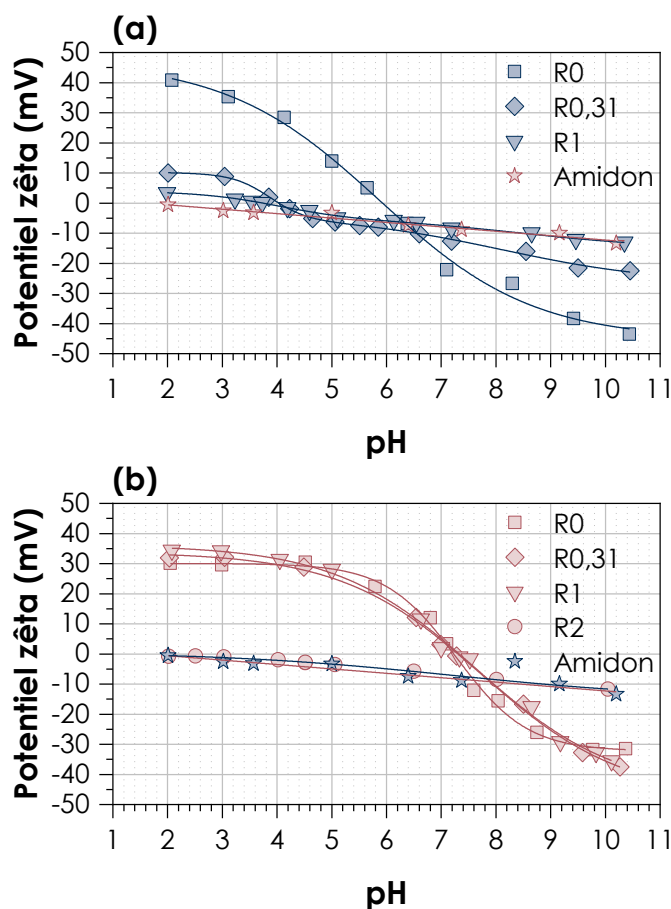


Figure 3. 17 : Variation du potentiel zêta en fonction du pH : échantillons MOP R(0, 0,31 et 1) et amidon gélatinisé (a), échantillons MC (R0, 0,31, 1 et 2) et amidon (b) dans une solution de KCl 10^{-3} M. Symboles : données expérimentales ; lignes : ajustements par une fonction sigmoïde.

Les allures des courbes de potentiel zêta en fonction du pH de la magnétite nue obtenue par les deux voies de synthèse sont très similaires avec des valeurs allant de $\sim + 40$ mV à pH = 2 à $\sim - 40$ mV à pH 10,5 pour l'échantillon MOP R0 et de $\sim + 30$ mV à pH = 2 à $\sim - 30$ mV à pH 10,5 pour l'échantillon MC R0. Cependant, le point isoélectrique (pH_{IEP}) qui en résulte diffère sensiblement, des valeurs de 6,0 et 7,2 étant obtenues pour les échantillons MOP et MC

respectivement. **Kosmulski**, (2016) a compilé des données bibliographiques et a mis en évidence la grande influence des conditions de synthèse de la magnétite sur la valeur de pH_{IEP} , qui est généralement de l'ordre de 6,5-7,7 et 6,3-6,9 pour les méthodes d'oxydation précipitation et coprécipitation respectivement. La magnétite est instable au contact de l'oxygène atmosphérique, et même si un grand soin est apporté lors de la synthèse pour limiter l'oxydation, la surface de la magnétite peut être plus ou moins transformée en maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). La différence sur les valeurs de pH_{IEP} peut donc être interprétée avec prudence comme une conséquence de l'oxydation fortuite de la magnétite en surface. Des valeurs de pH_{IEP} comprises entre 5,5 et 7,5 ont été rapportées pour la maghémite (**Kosmulski**, 2016). Les potentiels zêta et les valeurs de pH_{IEP} des nanoparticules fonctionnalisées par de l'amidon diffèrent fortement de ceux des nanoparticules nues, l'effet de la fonctionnalisation de surface étant plus prononcé pour la magnétite préparée par oxydation-précipitation. En fait, en raison de l'enrobage d'amidon, les valeurs des potentiels zêta tendent à s'approcher de celles de l'amidon sur toute la plage de pH, une surface faiblement chargée étant obtenue pour l'échantillon MOP R1. La courbe de potentiel zêta pour l'échantillon MOP R1 est très proche de celle de l'amidon pur. En outre, le pH_{IEP} est considérablement déplacé à des valeurs de pH inférieurs, c'est-à-dire environ 4,2 et 3,8 pour les échantillons MOP R0,31 et R1 respectivement. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux des analyses par XPS (§ 3.7), la diminution des valeurs du potentiel zêta étant parfaitement corrélée avec l'apparition de la signature des liaisons chimiques C-O/OH et O-C-O caractéristiques de l'amidon à la surface de l'échantillon. En revanche, les courbes de potentiel zêta des échantillons préparés par coprécipitation, c'est-à-dire les échantillons COP R0.31 et R1 restent très similaires à celles de la magnétite nue (COP R0) alors que la courbe de l'échantillon COP R2 présente un comportement proche de celui de l'amidon pur gélatinisé. Ceux-ci pourraient être expliqués par la différence des conditions opératoires entre les deux modes de synthèse. En effet, l'hydrolyse acide probable de l'amidon durant la synthèse par coprécipitation conduirait à des polymères moins courts ne permettant pas d'écranter la charge de la magnétite lorsque présents à faible quantité. Les analyses XPS confirment

également que les propriétés de surface sont proches de celle de la magnétite nue pour les échantillons COP R0.31 et R1 (§ 3.7).

3.9 CONCLUSION

Les propriétés microstructurales, structurales et magnétiques des échantillons MOP (voie de synthèse n° 1) et MC (voie de synthèse n° 2) ont été caractérisées par la mise en place d'outils variés et notamment de microscopie, diffraction et spectroscopie. La magnétite a été identifiée de manière formelle par spectroscopie Raman et spectrométrie Mössbauer comme phase principale d'oxyde de fer constituant les échantillons. Par ailleurs, aucune modification chimique évidente de l'amidon ou de la magnétite dans les matériaux composites n'a été constatée ni par XPS, ni par FTIR. Toutefois les 2 modes de synthèse conduisent à des différences significatives des propriétés structurales et magnétiques.

La taille des cristallites de la magnétite déterminée par PXRD est fortement affectée par l'augmentation de la quantité d'amidon en suivant la voie de synthèse n°1, celle-ci diminuant drastiquement d'un facteur ~ 6 entre R = 0 et 10. En adoptant la voie de synthèse n°2, l'amidon affecte moins la taille des cristallites, celle-ci étant du même ordre de grandeur que celle de l'échantillon MOP R10 quelle que soit la quantité d'amidon.

La dispersion des nanoparticules de magnétite au sein de la matrice d'amidon telle qu'observée par MET est mal maîtrisée en appliquant la voie n°1, des agrégats de petites particules étant observés en plus des petites particules isolées (échantillon MOP R10). Les nanoparticules de magnétite sont réparties d'une manière plus homogène dans l'amidon dans le cas de la synthèse par la voie n°2 (échantillon MC R10). On pourrait donc s'attendre à ce que les échantillons MC aient des propriétés d'adsorption meilleures que les échantillons MOP. Des mesures d'aire spécifique par adsorption d'azote ont été effectuées pour essayer de comparer l'amplitude de l'agglomération des nanoparticules de magnétite obtenues par les deux modes de synthèses mais la présence d'amidon a rendu impossible l'accès à l'aire spécifique de l'oxyde.

Les différences concernant la taille, la cristallinité et la dispersion des nanoparticules de magnétite entraînent des comportements magnétiques variés entre les échantillons issus d'une même méthode de synthèse et entre ceux obtenus par les deux voies de synthèse. L'apparition du phénomène de superparamagnétisme a notamment été mise en évidence par spectrométrie Mössbauer, avec l'augmentation de la valeur de R et il se manifeste d'une façon un peu différente selon la méthode de synthèse. Pour des échantillons avec des tailles de cristallites similaires (échantillons MOP R5 et R10 ; échantillons MC R5 et R10), les effets des interactions magnétiques dipôle-dipôle entre particules sont plus marqués dans les échantillons avec la plus faible valeur de R. L'amidon, influe non seulement sur la taille des particules mais assure également une meilleure dispersion des nanoparticules de magnétite.

Les mesures des potentiels zêta des échantillons MOP et MC ont permis de mettre en évidence une différence inattendue sur leurs propriétés électriques de surface à faible valeurs de R ($R \leq 1$). Dans la méthode par oxydation-précipitation, l'allure des courbes de potentiel zêta en fonction du pH tend rapidement vers celle de l'amidon avec l'augmentation de R, suggérant un effet d'écrantage croissant du potentiel zêta de la magnétite par l'amidon. Dans le cas de la synthèse par coprécipitation par contre, l'écrantage du potentiel zêta de la magnétite par l'amidon est moins significatif jusqu'à une certaine valeur de R. Les comportements observés suggèrent fortement une interaction spécifique entre la surface de la magnétite et de l'amidon selon le rapport R et la voie de synthèse.

PARTIE II
ETUDE DE LA REACTIVITE DE LA MAGNETITE
VIS-A-VIS DE L'ARSENIC

Revue bibliographique

Ce chapitre est une revue bibliographique sur la contamination de l'eau par l'arsenic. La chimie de l'arsenic dans l'environnement, les sources de contamination, sa toxicité et les principales techniques existantes pour son élimination sont abordées dans ce chapitre. Une attention particulière sera portée sur la méthode de traitement basée sur l'adsorption.

4.1 L'ARSENIC

4.1.1 Structure atomique

L'arsenic est le 33^{ème} élément du tableau périodique et appartient au groupe 15 au même titre que l'azote, le phosphore, l'antimoine et le bismuth. Parmi les 33 isotopes connus de l'arsenic, seul l'arsenic 75 (⁷⁵As) est stable et est présent dans l'environnement (Flora, 2014).

L'arsenic As(0), dans sa forme stable, possède 33 protons et 42 neutrons à l'intérieur du noyau. Sa configuration électronique peut s'écrire $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$.

4.1.2 Chimie de l'arsenic en milieu aqueux

Dans le milieu naturel, l'arsenic se trouve sous 4 degrés d'oxydations : -III, 0, +III et +V mais dans les eaux, seuls les degrés d'oxydation +III et +V sont les plus couramment rencontrés. L'arsénite As(III) et l'arséniat As(V) ont tendance à former des espèces oxy- et thio-anioniques en milieu aqueux. En conditions oxydantes, la forme pentavalente As(V) est thermodynamiquement stable et existe généralement sous la forme H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ ou AsO_4^{3-} selon les conditions de pH. Par contre, en conditions réductrices, la forme stable de l'arsenic est la forme trivalente As(III) qui peut aussi exister sous la forme

H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ ou AsO_3^{3-} (Ferguson et Gavis, 1972). Le diagramme de Pourbaix (Eh-pH) de l'arsenic (Figure 4.1) indique les conditions de pH et de potentiel pour lesquelles les différentes espèces de l'arsenic sont thermodynamiquement stables.

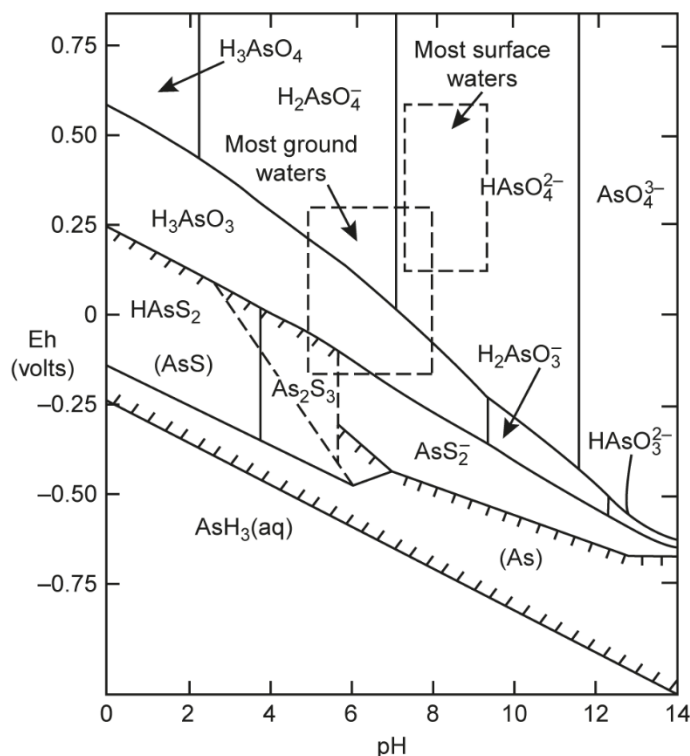


Figure 4.1 : Diagramme de Pourbaix de l'arsenic à 25 °C établi pour une concentration totale de 10^{-5} mol L⁻¹ et à pression 1 bar (Pal, 2015)

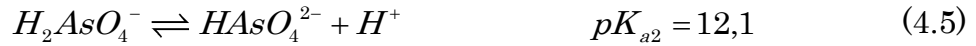
La charge des ions arséniate ou arsénite détermine leur comportement dans les eaux et par conséquent joue un rôle déterminant dans les procédés d'élimination de l'arsenic. Pratiquement, le pH de la solution est le seul paramètre facilement contrôlable donc il est intéressant de connaître la spéciation de l'arsenic en fonction du pH. Les formes stables des ions arséniate et arsénite pour une valeur de pH donnée peuvent être déterminées en construisant les diagrammes de spéciation à partir des valeurs de pK_a des réactions de dissociation successives suivantes (Chiban et coll., 2012) :

Arséniate As(V)





Arsénite As(III)



La figure 4.2 donne une représentation de la répartition des espèces de l'arsenic en fonction du pH.

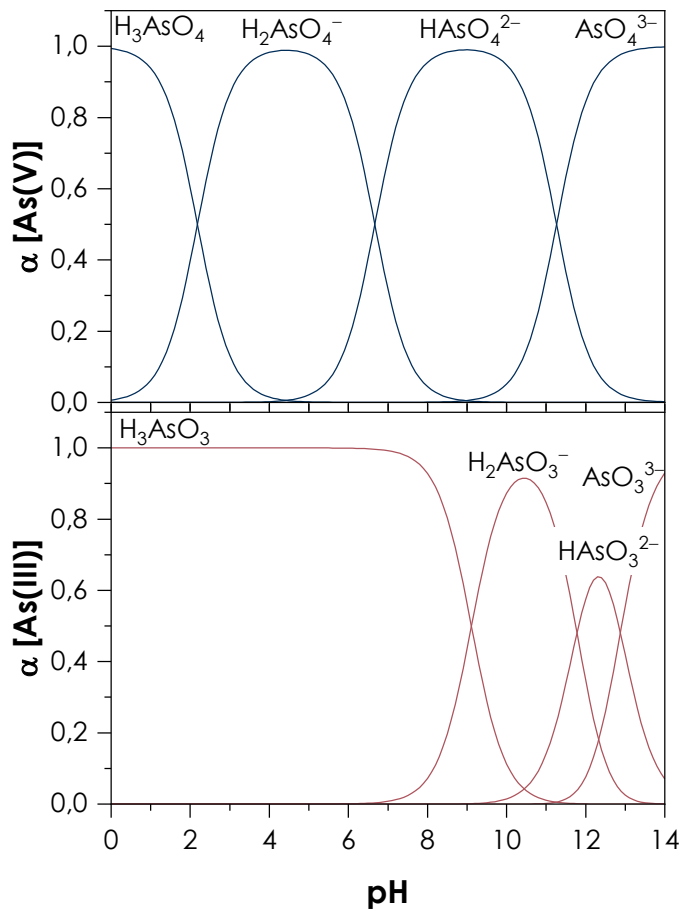


Figure 4.2 : Diagrammes de spéciation à 25 °C de l'arsenic en fonction du pH pour une concentration totale de 0,1 mmol L⁻¹ et à force ionique fixée de 0,1 M construits avec le code Visual Minteq 3.1 (α : fraction molaire)

D'après les diagrammes, les espèces majoritaires dans la gamme de pH de la majorité des eaux naturelles (pH ~6,5-8,5) sont H₂AsO₄⁻ et HAsO₄²⁻ pour As(V). L'espèce H₃AsO₄ non chargée ne prédomine qu'à pH très acide et pourrait ainsi être ponctuellement rencontrée dans les eaux de drainage acides provenant de

certaines mines. Dans le cas de As(III), l'espèce non chargée H_3AsO_3 prédomine sur une large gamme de pH ($pH < 9,2$).

4.1.3 Sources d'arsenic dans l'environnement

L'arsenic peut provenir soit des matériaux naturels (roches, minéraux, sols, sédiments, ...), soit des matériaux synthétisés par l'homme.

4.1.3.1 Sources d'origine naturelle

L'arsenic est le 20^{ème} élément le plus abondant de la croûte terrestre avec une concentration moyenne d'environ 5 ± 1 mg/kg (Pal, 2015).

Les principales sources d'arsenic dans l'environnement sont les minéraux. On le trouve dans pas moins de 200 minéraux (Gupta et Chatterjee, 2017) sous forme de sulfure (arsénopyrite ($FeAsS$), loellingite ($FeAs_2$), réalgar (As_4S_4), orpiment (As_2S_3), niccolite ($NiAs$), de sulfosel (tennantite ($(Cu,Fe)_{12}As_4S_{13}$; énergite (Cu_3AsS_4)) et d'oxyde (scorodite ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$), arsénolite (As_2O_3), pharmacosiderite ($Fe_3(AsO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O$)). Mais les plus fortes teneurs en arsenic sont rencontrées, sous forme adsorbée, dans la pyrite (FeS_2) ainsi que dans divers oxydes et oxyhydroxydes de fer comme la ferrihydrite ($Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$), la goethite ($\alpha-FeOOH$), l'hématite ($\alpha-Fe_2O_3$) et la magnétite (Fe_3O_4) (Cornell et Schwertmann, 2006).

4.1.3.2 Sources d'origine anthropique

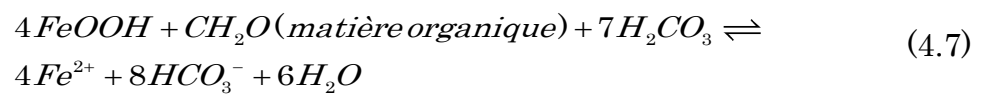
Les sources anthropiques d'arsenic englobent à la fois les composés manufacturés contenant de l'arsenic et les matériaux naturels qui deviennent vulnérables à la dissolution et/ou au lessivage suite à l'activité humaine. Les activités anthropiques qui contribuent à la libération d'arsenic comprennent principalement l'exploitation minière, la combustion de combustibles fossiles et l'utilisation de l'arsenic dans la formulation des pesticides, des herbicides, des agents déshydratants, des produits de préservation du bois et comme additif dans l'alimentation du bétail, en particulier la volaille et le porc (Bowell et coll., 2014).

4.1.3.3 Contamination par l'arsenic et processus de mobilisation

Bien qu'il y ait à la fois des apports naturels et anthropiques d'arsenic dans l'environnement, les concentrations élevées en arsenic dans les eaux

souterraines sont souvent d'origines naturelles. Quatre mécanismes sont généralement invoqués pour décrire la mobilisation de l'arsenic des sédiments aquifères vers les eaux souterraines (**Ravenscroft et coll.**, 2011 ; **States**, 2015) :

- **La dissolution réductive des phases hôtes contenant de l'arsenic.** Dans des conditions anoxiques, la réduction des (oxy)hydroxydes de fer prend place sous l'influence de matières organiques en décomposition, ce qui entraîne la libération de l'arsenic adsorbé. La réaction de dissolution réductive des (oxy)hydroxydes peut être décrite par l'équation générale suivante :



- **La désorption alcaline.** Ce terme est utilisé pour décrire un ensemble de processus qui impliquent une augmentation du pH, favorisant la désorption de l'arsenic des oxydes de fer ou d'autres minéraux,
- **La dissolution oxydative de la pyrite.** Dans des conditions oxiques, la pyrite peut s'oxyder en oxyhydroxydes de fer selon la réaction globale suivante :



Ce processus s'accompagne de la libération de sulfate et de l'arsenic adsorbé,

- **L'activité géothermique.** Les roches contenant de l'arsenic sont lessivées par les eaux géothermales profondes, libérant ainsi l'arsenic.

4.1.4 Toxicité de l'arsenic

La toxicité de l'arsenic est fortement corrélée à son métabolisme et dépend principalement de sa forme chimique (organique ou inorganique) dictée en partie par son état de valence. En général, la forme inorganique est plus toxique que la forme organique et l'état de valence (+III) plus toxique que l'état de valence (+V). L'arsenic (III) est considéré 60 fois plus toxique que l'arsenic (V) (**Ratnaïke**, 2003). L'arsenic (III) réagit facilement avec les groupements thiol qui se trouvent dans les enzymes, les coenzymes ou encore les récepteurs, bloquant

ainsi une grande variété de processus biochimiques critiques. En revanche, l'arsenic (V) a une faible affinité avec les groupes thiol, entraînant une excrétion rapide de l'organisme. Cependant, sa similarité avec le phosphate conduit à des interférences avec l'ATP (adénosine triphosphate) qui joue un rôle fondamental dans la libération et le stockage de l'énergie dans les muscles (Choong et coll., 2007 ; Hughes, 2002 ; Jain et Ali, 2000). Selon le temps d'exposition et la dose ingérée, la toxicité de l'arsenic peut être divisée en deux types décrits ci-après :

4.1.4.1 **La toxicité aiguë**

La toxicité aiguë est liée à une ingestion ponctuelle d'une forte dose d'arsenic. Dans les 30-60 minutes qui suivent l'ingestion, les processus normaux des poumons, des reins et du foie sont complètement perturbés. La personne peut avoir des crampes musculaires, des douleurs abdominales, des nausées, des vomissements et des diarrhées abondantes. La mort peut survenir au bout de 24 h à 4 jours selon la spéciation, l'état de valence et la dose d'arsenic ingérée. La dose létale pour l'arsenic sous forme inorganique est estimée à 1-3 mg/kg pour un homme adulte (Ravenscroft et coll., 2011).

4.1.4.2 **La toxicité chronique**

La toxicité chronique implique des maladies multi-systémiques par l'exposition à long terme mais à faible dose d'arsenic. Les symptômes cliniques liés à la toxicité chronique varient en fonction des individus, des groupes de population et des régions géographiques. Les manifestations les plus représentatives chez les hommes sont les lésions cutanées, caractérisées par l'hyper ou l'hypopigmentation et l'hyperkératose, en particulier sur la paume des mains et la plante des pieds. L'arsenic est aussi connu pour ses effets cancérigènes. Les organes concernés suite à l'exposition chronique à l'arsenic comprennent la peau, la vessie, les poumons et potentiellement le foie, les reins et la prostate (Ravenscroft et coll., 2011).

4.1.5 **Aspects réglementaires sur l'arsenic dans les eaux potables**

La contamination par l'arsenic a été reconnue comme l'une des principales menaces pour la santé humaine par l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé), l'UE (Union Européenne) et l'EPA (Environmental Protection Agency, Etats-Unis). Après la contamination microbienne, la contamination par l'arsenic se

classe au deuxième rang en matière de contrôle de la qualité de l'eau potable. L'OMS a classé l'arsenic dans le groupe 1 des agents cancérigènes pour l'homme. La première version des normes internationales relatives à l'eau potable fixait à $200 \mu\text{g L}^{-1}$ la concentration admissible en arsenic (WHO, 1958). En 1963, les normes ont été actualisées et la concentration admissible a été abaissée à $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (WHO, 1963). La découverte d'effets nocifs sur la santé de l'exposition chronique continue a conduit l'OMS à abaisser encore sa recommandation à $10 \mu\text{g L}^{-1}$ en 1993 (WHO, 1993). De nombreux pays développés ont adopté cette recommandation comme norme réglementaire. Malgré la recommandation de l'OMS, certains pays disposent de leur propre norme et fixent la concentration admissible entre 25 et $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Le tableau 4.2 résume les normes actuelles en vigueur pour l'arsenic dans l'eau potable dans quelques pays. Il convient de mentionner que la réglementation ne tient pas compte des différentes espèces de l'arsenic, même s'il est déjà bien établi que la toxicité de l'arsenic peut varier énormément selon sa spéciation.

Tableau 4.1 : Normes actuelles pour l'arsenic dans l'eau potable dans quelques pays (Hassan, 2018)

Pays	Norme ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Année d'adoption
Australie	7	1996
Union Européenne	10	1998
Japon	10	1993
Jordanie	10	1991
Laos	10	1999
Mongolie	10	1998
Syrie	10	1994
Royaume-Uni	10	2000
Etats-Unis	10	2001
Canada	25	1999
Mexique	25	1994
Bangladesh	50	1994
Bolivie	50	1997
Chine	50	Inconnue
Egypte	50	1995
Inde	50	Inconnue
Indonésie	50	1990
Népal	50	2003
Philippines	50	1978
Sri Lanka	50	1983
Viêt Nam	50	1989

4.1.6 Procédés d'élimination de l'arsenic

La contamination par l'arsenic des eaux souterraines et des eaux de surface est un problème d'importance mondiale. La meilleure façon de prévenir les maladies résultant d'une intoxication à l'arsenic est d'éliminer l'exposition. Plusieurs types de traitement peuvent être mis en œuvre pour éliminer l'arsenic en jouant sur ses propriétés physico-chimiques et sa réactivité vis-à-vis d'autres espèces dissoutes ou des surfaces de solides. Quels que soient les procédés envisagés, l'arséniate As(V)

est plus facile à éliminer que l'arsénite As(III). En général, une oxydation préliminaire de l'As(III) par injection d'hypochlorite, de dioxygène ou d'ozone est effectuée (Bissen et Frimmel, 2003 ; Nicomel et coll., 2016).

4.1.6.1 **Élimination de l'arsenic par précipitation chimique**

Ces procédés impliquent l'utilisation de produits chimiques pour précipiter les contaminants dissous en un solide insoluble ou former un autre solide insoluble sur lequel les contaminants dissous sont adsorbés. Le solide est ensuite retiré de la phase liquide par filtration ou décantation. Les procédés les plus courants impliquant la précipitation chimique sont :

La précipitation à la chaux (Gupta et Chatterjee, 2017) : encore appelée adoucissement à la chaux, elle consiste à réduire la dureté de l'eau (dûe principalement à la présence d'ions calcium et magnésium) par ajout de chaux éteinte Ca(OH)_2 . L'ajout de chaux augmente le pH et conduit à la précipitation du calcium (pH 9,5-10,5) et du magnésium (pH 10,5-11,5). L'arsenic s'adsorbe ensuite sur les précipités nouvellement formés permettant ainsi son élimination après filtration ou décantation. De grandes quantités de boues sont produites par cette technique ce qui implique des coûts pour leur élimination. Cette technique n'est vraiment intéressante que si l'eau exige parallèlement à l'élimination de l'arsenic, la diminution de la dureté.

La précipitation par des sels métalliques (Gupta et Chatterjee, 2017) : le principe de cette technique est assez similaire à celui de la précipitation à la chaux. Des sels d'ions trivalents tels que des sels de fer (chlorure de fer FeCl_3 ou sulfate de fer $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ou d'aluminium (alun $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) sont utilisés pour former des microflocs d'hydroxyde fer (Fe(OH)_3) ou d'aluminium (Al(OH)_3) respectivement. Durant la formation des floccs, diverses sortes de microparticules et d'ions chargés négativement (y compris l'arsenic) sont fixées aux floccs par voie électrostatique. Les plages optimales de pH se situent entre 5 et 8. Les sels de fer permettent généralement une meilleure élimination que les sels d'aluminium en raison d'une densité de sites d'adsorption plus élevée des hydroxydes de fer que les hydroxydes d'aluminium. De plus les hydroxydes d'aluminium ont tendance à être plus solubles dans l'eau.

4.1.6.2 **Élimination de l'arsenic par des procédés membranaires** (Henke, 2009)

Les membranes peuvent être utilisées comme des barrières sélectives dans l'élimination des contaminants comme l'arsenic. Les procédés membranaires les plus pertinents pour l'élimination de l'arsenic sont la nanofiltration, l'osmose inverse, et l'électrodialyse.

La microfiltration et l'ultrafiltration ne permettent pas l'élimination directe de l'arsenic car les espèces dissoutes sont beaucoup trop petites et peuvent traverser la membrane. Cependant, elles peuvent être combinées avec un procédé par précipitation chimique.

La nanofiltration et l'osmose inverse font partie des procédés membranaires à haute pression. Ces procédés éliminent l'arsenic par exclusion de taille à travers une membrane semi-perméable soumise à un gradient de pression. En effet la membrane permet à l'eau de passer tout en retenant certains ions. Les membranes utilisées en osmose inverse sont plus sélectives que celles utilisées en nanofiltration mais nécessitent des pressions d'entraînement plus élevées d'où des coûts énergétiques plus élevés. Les deux techniques présentent une grande efficacité pour l'élimination directe de l'arsenic mais les coûts de fonctionnement et d'investissement sont relativement chers.

L'électrodialyse est tout d'abord mis au point pour le dessalement de l'eau de mer avant d'être utilisée pour l'élimination de l'arsenic. Au lieu d'appliquer un gradient de pression comme en nanofiltration ou en osmose inverse, un champ électrique est appliqué conduisant au transfert des cations vers la cathode et des anions vers l'anode. Des membranes d'échange cationique et anionique sont disposées alternativement entre les électrodes. Les membranes d'échange cationique et anionique laissent passer les cations (comme le calcium et le magnésium) et les anions (comme le sulfate et l'arséniate) respectivement mais retiennent les ions de charge opposée. Il en résulte des compartiments où la concentration en ions se trouve diminuée et de l'eau pure peut être ainsi récupérée. Cette technique nécessite la reminéralisation de l'eau après traitement.

4.1.6.3 **Élimination de l'arsenic par adsorption**

Selon la classification de l'EPA, l'adsorption est l'une des meilleures technologies disponibles pour l'élimination de l'arsenic dans l'eau potable (Dambies, 2005). Cette technologie utilise des matériaux qui ont une forte affinité pour l'arsenic dissous. Plusieurs matériaux ont montré des propriétés d'adsorption intéressantes vis-à-vis de l'arsenic. On peut citer : les oxydes et hydroxydes de fer, l'oxyde et l'hydroxyde d'aluminium, la silice, le carbone et les polymères organiques.

4.2 THEORIES SUR L'ADSORPTION

4.2.1 Généralités

4.2.1.1 Terminologie et vue globale du phénomène d'adsorption

L'adsorption se produit lorsqu'une surface solide est exposée à un gaz ou à un liquide. Elle est définie comme étant l'enrichissement d'espèces chimiques à l'interface solide-fluide. La phase solide est appelée adsorbant tandis que les espèces qui seront adsorbées sont appelées solutés ou adsorbats. La phase liquide, généralement de l'eau, constitue le solvant. La surface du solide englobe les surfaces externes et internes engendrées par la présence de pores et de cavités. En modifiant les propriétés de la phase liquide (la force ionique, la température ou encore le pH), les espèces adsorbées peuvent être transférées à nouveau dans la phase liquide. Ce processus inverse est appelé désorption.

En général, l'adsorption est classée selon le type d'interaction qui se produit entre l'adsorbant et l'adsorbat. Si l'interaction entre les deux est faible, de type van der Waals, il s'agit d'une adsorption physique ou physisorption. Les interactions de van der Waals ont une portée élevée mais sont faibles, et l'énergie libérée lors de la physisorption est du même ordre de grandeur que l'enthalpie de condensation ($\sim -20 \text{ kJ mol}^{-1}$). L'adsorption multicouche, se produisant sans modification de la structure moléculaire de l'adsorbat est possible et est facilement réversible, par exemple en augmentant la température. Si l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant est forte, c'est-à-dire de la même force qu'une liaison chimique, l'adsorption est qualifiée d'adsorption chimique ou chimisorption. L'enthalpie de chimisorption est très supérieure à celle de la physisorption et les valeurs typiques sont de l'ordre de -200 kJ mol^{-1} . Dans ce

cas, des liaisons chimiques se forment et par conséquent la désorption devient difficile et donc le processus est irréversible et seule une monocouche est formée (Atkins et Paula, 2006).

Du point de vue pratique, plusieurs configurations sont possibles pour l'étude des procédés d'adsorption, à savoir l'adsorption discontinue en réacteur batch, l'adsorption continue en cuve agitée ou encore l'adsorption en lit fixe. A l'échelle du laboratoire, l'adsorption en réacteur batch est largement préférée en raison de sa simplicité de mise en œuvre.

Les aspects les plus importants qui doivent être abordés dans l'évaluation d'un procédé d'adsorption sont la cinétique et l'équilibre d'adsorption.

4.2.2 Modélisation

4.2.2.1 Cinétique d'adsorption

a. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre, également connu comme le modèle de Lagergren (Lagergren, 1898) est largement utilisé pour décrire la vitesse d'adsorption d'un soluté en phase liquide où la chimisorption est considérée comme l'étape cinétiquement déterminante. Lagergren a proposé une équation empirique pour décrire la cinétique d'adsorption des acides oxalique et malonique sur le charbon de bois. La forme différentielle de l'équation est la suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4.9)$$

Avec k_1 la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}), q_e et q_t les quantités adsorbées à l'équilibre et à un temps t (min) donné respectivement. En intégrant l'équation et en utilisant la condition initiale $q_t = 0$ à $t = 0$, on obtient l'équation suivante :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4.10)$$

Dans la littérature, l'équation est généralement utilisée sous sa forme linéarisée :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.11)$$

En effet, la linéarisation permet de faciliter l'ajustement des données expérimentales en utilisant une régression linéaire pour extraire les valeurs.

b. Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Le modèle cinétique de pseudo-second ordre de Ho et McKay (Ho et McKay, 1999) est associé à la situation où la cinétique globale d'adsorption est contrôlée par les processus d'adsorption et de désorption. L'expression mathématique du modèle est exprimée comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (4.12)$$

Avec k_2 la constante de vitesse de pseudo-second ordre. L'intégration de l'équation donne l'expression suivante en prenant comme condition initial $q_t = 0$ à $t = 0$:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (4.13)$$

La linéarisation de l'équation ci-dessus donne l'équation :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.14)$$

4.2.2.2 Isotherme d'adsorption

Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est l'un des modèles d'isotherme les plus simples fondée sur les hypothèses suivantes :

- La surface de l'adsorbant présente des sites sur chacun desquels une seule molécule d'adsorbat pourra se fixer. Il en découle que l'adsorption ne peut pas se produire au-delà de la couverture d'une monocouche

- Tous les sites sont équivalents sur le plan énergétique et la surface est uniforme
- Il n'y a pas d'interaction entre molécules adsorbées

L'isotherme de Langmuir est exprimée comme suit :

$$q_e = \frac{k_L q_{\max} C_e}{1 + k_L C_e} \quad (4.15)$$

En réarrangeant l'équation, on déduit la forme linéarisée :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{k_L q_{\max}} \quad (4.16)$$

Avec C_e la concentration de la solution à l'équilibre, q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre, q_{\max} la capacité maximale d'adsorption du matériau, et k_L la constante de Langmuir. Le paramètre k_L mesure l'affinité adsorbant-adsorbat. Théoriquement, plus la valeur de k_L est élevée, plus l'interaction entre la surface de l'adsorbant et les molécules devient plus forte.

Une constante sans dimension (R_L) appelée paramètre d'équilibre peut être aussi calculée à l'aide de la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (4.17)$$

Où C_0 est la concentration initiale du soluté dans la phase liquide. La valeur de R_L donne une indication si l'adsorption est irréversible ($R_L = 0$), favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L = 1$) ou défavorable ($R_L > 1$) (Ai et coll., 2011).

Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich (**Freundlich**, 1906) est un modèle empirique d'adsorption. Le modèle suppose que l'adsorption se produise sur une surface hétérogène, et la quantité adsorbée augmente infiniment avec l'augmentation de la concentration (possibilité de formation d'une multicouche). L'équation de l'isotherme a la forme suivante :

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (4.18)$$

L'équation peut être écrite sous la forme logarithmique linéarisée suivante :

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (4.19)$$

Où k_F et n_F sont les paramètres de Freundlich. La constante k_F est approximativement un indicateur de l'affinité adsorbant-adsorbat tandis que n_F est un paramètre empirique quantifiant si l'adsorption est favorable et le degré d'hétérogénéité de la surface adsorbante. Dans la plupart des systèmes d'adsorption, le paramètre n_F est supérieur à l'unité . En général, une adsorption favorable a tendance à avoir un paramètre n_F entre 1 et 10 (**Febrianto et coll.**, 2009). Lorsque n_F est égal à 1, l'adsorption est linéaire ; dans cette condition, les énergies d'adsorption sont identiques pour tous les sites (système homogène). Plus la valeur de n_F est grande, plus l'interaction entre l'adsorbant et adsorbat devient plus forte. Si la valeur du paramètre n_F est supérieure à 10, le système s'approche de l'état irréversible, le soluté se fixe à la surface avec une interaction extrêmement forte (chimisorption).

4.3 CONCLUSION

Il ressort de cette revue bibliographique que la contamination des eaux par l'arsenic constitue une menace sur la santé humaine au niveau mondial et que des procédés performants doivent être mis en œuvre. Dans ce sens, les procédés basés sur l'adsorption apparaissent comme très prometteurs pour l'élimination de l'arsenic dans les eaux. Le traitement des eaux polluées s'appuie sur une bonne connaissance des propriétés chimiques de l'arsenic. L'arséniat As(V), en plus d'être moins toxique, est plus réactif contrairement à l'arsénite As(III). Une oxydation préalable de l'arsénite As(III) en As(V) est souvent requise quel que soit le procédé envisagé. Par la suite, les études de réactivité des produits de synthèse élaborés durant cette étude vis-à-vis de l'arsenic seront effectuées principalement sur la forme pentavalent As(V). L'étude de l'influence de quelques paramètres physicochimiques importants sur l'adsorption de l'arsenic III sera également abordée.

Etude comparative de la réactivité de la magnétite et composite magnétite amidon obtenus par oxydation-précipitation et coprécipitation

Ce chapitre se consacre à l'étude de la réactivité de la magnétite et des composites magnétite-amidon, synthétisés par oxydation précipitation du Fe (II) et coprécipitation du Fe(II) et Fe(III), vis-à-vis de l'arsenic (V) et (III). Les matériaux synthétisés sont comparés sur la base du pourcentage d'élimination de l'arsenic ou de la quantité d'arsenic adsorbé en étudiant l'influence des paramètres physico-chimiques tels que la dose d'adsorbant, le temps de contact, la concentration en arsenic à l'équilibre, le pH et la présence d'ions compétiteurs.

5.1 MATERIELS ET METHODES

5.1.1 Mode opératoire des expériences d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été menées à température ambiante ($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$), en mode discontinu (batch) dans des flacons 50 mL en polypropylène, en introduisant la quantité requise d'adsorbant dans 25 mL de solution aqueuse contenant de l'arsenic. L'agitation a été effectuée à l'aide d'un agitateur rotatif Heidolph Reax 20 pendant 24 heures sauf pour les études des cinétiques d'adsorption. La phase solide a été ensuite séparée de la phase liquide par un aimant. Le surnageant est filtré à travers un filtre pour seringue de $0,22\text{ }\mu\text{m}$ pour avoir 10 mL de solution exempte de matières en suspension nécessaire à l'analyse par ICP-OES. Les solutions d'arsenic (V) et (III) ont été préparées en dissolvant des sels de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Prolabo, >98%) et NaAsO_2 (Fisher chemical, >98%) dans de l'eau ultrapure ($18,2\text{ M}\Omega\text{ cm}^{-1}$) respectivement. La

concentration en sel de fond a été fixée à 0,1 M par du chlorure de potassium (KCl). Le pH a été ajusté avec des solutions de NaOH et de HCl. Une étude détaillée a été réalisée sur l'adsorption de l'arsenic (V). Dans le cas de l'arsenic (III), les influences de quelques paramètres physicochimiques importants ont également été étudiées.

L'influence de la dose d'adsorbant sur l'adsorption de l'arsenic (V) a été étudiée en faisant varier la masse initiale de l'adsorbant entre 12,5 et 62,5 mg, soit entre 0,5 et 2,5 g L⁻¹. La concentration initiale en arsenic a été fixée à 0,1 mmol L⁻¹ et le pH initial ajusté à 6. Le pourcentage d'adsorption (% adsorption) ainsi que la capacité d'adsorption exprimée en mmol g_{ads}⁻¹ ($q_{e,ads}$) ou en mmol g_{Fe}⁻¹ ($q_{e,Fe}$) ont été déterminés selon les équations suivantes :

$$\%Adsorption = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (5.1)$$

$$q_{e,ads} = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m_{ads}} \quad (5.2)$$

$$q_{e,Fe} = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m_{Fe}} \quad (5.3)$$

avec C_0 , la concentration initiale en arsenic (mmol L⁻¹), C_e , la concentration à l'équilibre (mmol L⁻¹), m_{ads} , la masse de l'adsorbant (g), m_{Fe} , la masse de fer (g) et V, le volume de la solution (L).

Les cinétiques d'adsorption ont été déterminées à pH 6 pour une concentration initiale en arsenic (V) de 0,1 mmol L⁻¹, une dose d'adsorbant de 1,5 g L⁻¹ et des temps de contact de 10, 40, 120, 240, 360 et 1440 minutes. L'agitateur rotatif a été remplacé par un agitateur magnétique multiposte Variomag Poly 15 réglé à 500 rpm pour les expériences de cinétique. La quantité d'arsenic adsorbée à un instant t est calculée en remplaçant C_e par C_t dans l'équation (5.2) ou (5.3), où C_t représente la concentration à l'instant t de l'arsenic résiduel en solution.

Les isothermes d'adsorption ont été déterminées à pH 6 en utilisant une concentration initiale en arsenic (V ou III) dans la gamme de 0,02 – 0,54 mmol L⁻¹, une dose d'adsorbant de 1,5 g L⁻¹. Le temps de contact a été limité à 24 heures. Ce temps a été considéré comme étant suffisant pour atteindre les conditions d'équilibre aux vues des résultats des études cinétiques. La détermination des quantités d'arsenic adsorbé à l'équilibre est obtenue selon l'équation (5.2) ou (5.3).

L'influence du pH initial sur l'adsorption de l'arsenic (V et III) a été étudiée pour une concentration initiale de 0,1 mmol L⁻¹ en arsenic et une dose d'adsorbant de 1,5 g L⁻¹. Le pH initial est ajusté entre 2 et 10 par pas de 2 unités.

L'étude de l'influence de la présence d'ions compétiteurs sur l'adsorption de l'arsenic (V et III) a été effectuée en triplicata à pH 6 et pour une dose d'adsorbant de 1,5 g L⁻¹. Des solutions contenant un mélange d'arsenic et de sulfate ou d'arsenic et de phosphate ont été préparées en utilisant les mêmes sels d'arsenic que pour les autres études de réactivités, un sel de K₂SO₄ (Prolabo, > 99,5%) comme source de sulfate et un sel de KH₂PO₄ (Merck, > 99,5%) comme source de phosphate. La concentration en arsenic, aussi bien que celle de l'ion compétiteur a été fixée à 0,1 mol L⁻¹ et la concentration en sel de fond à 0,1 M par du KCl.

L'estimation des incertitudes sur les valeurs de q_e ou q_t , sur les expériences autres que l'étude de l'influence de la présence d'ions compétiteurs, a été réalisée sur quelques expériences préliminaires effectuées en triplicata. La moyenne des incertitudes relatives trouvée est de l'ordre de 2%.

5.1.2 Dosage des solutions d'arsenic avant et après adsorption

Les solutions d'arsenic avant adsorption et les surnageants obtenus après filtration à la fin des expériences d'adsorption ont été analysés par ICP-OES. La description de cette technique est détaillée dans l'annexe 1.

Les échantillons ont été préalablement acidifiés par de l'acide nitrique (HNO₃) pour éviter l'adsorption de l'arsenic sur le porte échantillon en polypropylène.

5.2 RESULTATS ET DISCUSSION

5.2.1 Influence des paramètres physicochimiques sur l'adsorption de l'arsenic (V) et (III)

5.2.1.1 *Influence de la dose d'adsorbant*

La figure 5.1 montre les résultats des expériences d'adsorption de l'arsenic (V) par les matériaux synthétisés selon les deux méthodes à différentes valeurs de R (0, 2 et 10) en variant la dose d'adsorbant de 0,5 à 2,5 g L⁻¹.

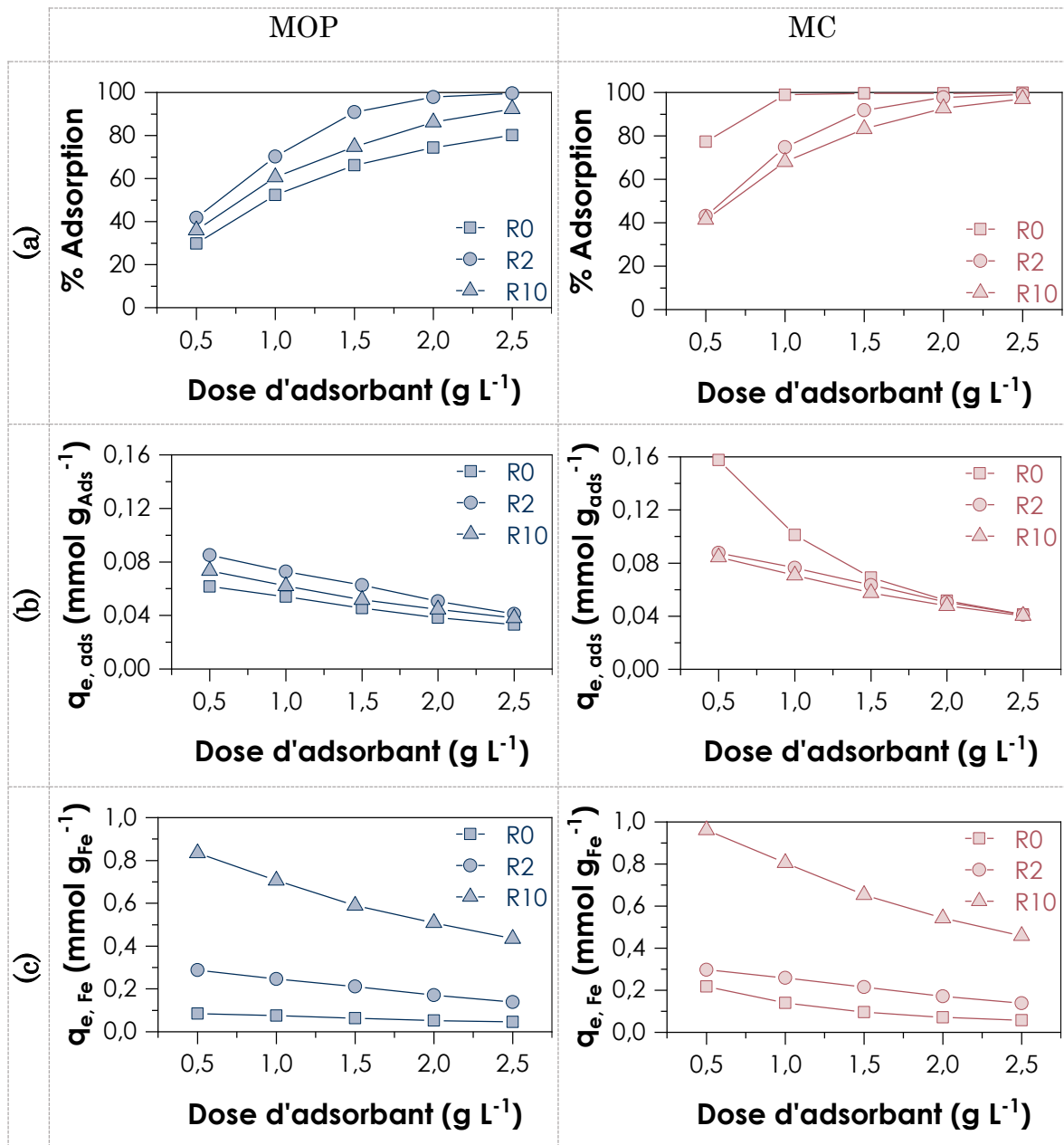


Figure 5.1 : Influence de la dose d'adsorbant sur : le pourcentage d'adsorption de l'As(V) (a), la quantité adsorbée d'As(V) par masse d'adsorbant (b), et la quantité adsorbée d'As(V) par masse de fer (c), par des échantillons de magnétite synthétisés à différentes valeurs de R synthétisés par oxydation-précipitation (gauche) et coprécipitation (droite) ; Symboles : données expérimentales ; Traits : aides visuelles (Espèce : As(V), $C_0 = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $I = 0,1 \text{ M}$)

Le pourcentage d'adsorption augmente avec la dose d'adsorbant quel que soit le matériau utilisé (Figure 5.1 (a)). Cette évolution est attendue en raison de l'augmentation du nombre de sites d'adsorption accessibles avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant. Si on ne considère que les échantillons MOP, le pourcentage d'adsorption suit l'ordre $R2 > R10 > R0$ pour une dose d'adsorption

donnée. Plusieurs paramètres sont à prendre en compte, à savoir la taille des particules de magnétite et sa proportion au sein de l'adsorbant. D'un côté, nous avons observé par PXRD la diminution de la taille des cristallites avec l'augmentation de R (67, 30 et 12 nm pour R0, R2 et R10 respectivement), ce qui conduit à l'augmentation de l'aire spécifique de la magnétite et ainsi à l'augmentation du nombre de sites d'adsorption. D'un autre côté, l'augmentation de R conduit à une diminution de la proportion de magnétite dans l'adsorbant, réduisant le nombre de sites d'adsorption par masse d'adsorbant. L'évolution simultanée des deux paramètres (taille et proportion de la magnétite) est telle que le pourcentage d'adsorption en fonction de R passe par un maximum. La présence de ce rapport optimum a été aussi observé dans une précédente étude sur l'adsorption de l'arsenic (V) par la magnétite fonctionnalisée avec de l'amidon (An et coll., 2011). Il convient de mentionner que la quantité d'arsenic adsorbé par l'amidon est très négligeable par rapport à celle adsorbée par la magnétite selon une étude préliminaire que nous avons effectuée (de l'ordre du μmol d'arsenic par gramme d'amidon). L'amidon influe donc indirectement sur l'efficacité de l'adsorbant à travers son rôle de régulateur de taille de la magnétite.

Si on considère maintenant les échantillons MC, le pourcentage d'adsorption suit l'ordre $R0 > R2 > R10$ pour une dose d'adsorbant donnée. L'évolution est complètement différente de celle observée pour les échantillons MOP mais les raisonnements sur la taille des particules de magnétite et sa proportion au sein de l'adsorbant restent valables. En effet pour les trois échantillons, les tailles des cristallites sont assez proches (14, 13 et 9 nm pour R0, R2 et R10 respectivement), donc les surfaces spécifiques développées par les particules d'oxydes sont aussi assez proches. La diminution de la proportion en magnétite avec l'augmentation de R l'emporte donc sur l'augmentation de l'aire spécifique, ce qui mène à la diminution du pourcentage d'adsorption avec l'augmentation R.

La figure 5.1 (b) montre la capacité d'adsorption en fonction de la dose d'adsorbant exprimée en mmol d'arsenic par gramme d'adsorbant. Dans tous les cas, une diminution de la capacité d'adsorption est observée lorsque qu'on

augmente la quantité d'adsorbant. La raison est l'augmentation du nombre de sites d'adsorption disponibles pour la même quantité d'arsenic, donc le niveau de saturation des sites d'adsorption diminue avec l'augmentation de la dose d'adsorbant (les matériaux ne sont pas à 100% de leurs capacités). Si on compare les capacités d'adsorption en fonction de R pour une dose d'adsorption donnée, les tendances suivent les ordres observés sur les pourcentages d'adsorption pour les échantillons MOP et MC.

Pour avoir une base de comparaison entre les différents matériaux, nous avons aussi exprimé la capacité d'adsorption en mmol d'arsenic par gramme de fer. De cette façon, la proportion de magnétite dans l'adsorbant n'est plus considérée, ce qui permet de comparer les matériaux seulement sur la base de la taille des particules de magnétite. Dans tout ce qui suit, l'expression de la capacité d'adsorption en ($mmol g_{Fe}^{-1}$) est préférée à ($mmol g_{ads}^{-1}$) et pour simplifier $q_{e,Fe}$ et $q_{t,Fe}$ seront remplacés par q_e et q_t respectivement.

5.2.1.2 **Influence du temps de contact**

La cinétique d'adsorption est l'un des aspects importants à prendre en compte dans le choix d'un adsorbant au même titre que la capacité d'adsorption. Elle a été évaluée afin de déterminer le temps de séjour nécessaire pour atteindre l'équilibre. Les données expérimentales ont été ajustées avec les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre (PPO) et de pseudo-second ordre (PSO) sous leurs formes linéarisées (Figure 5.2).

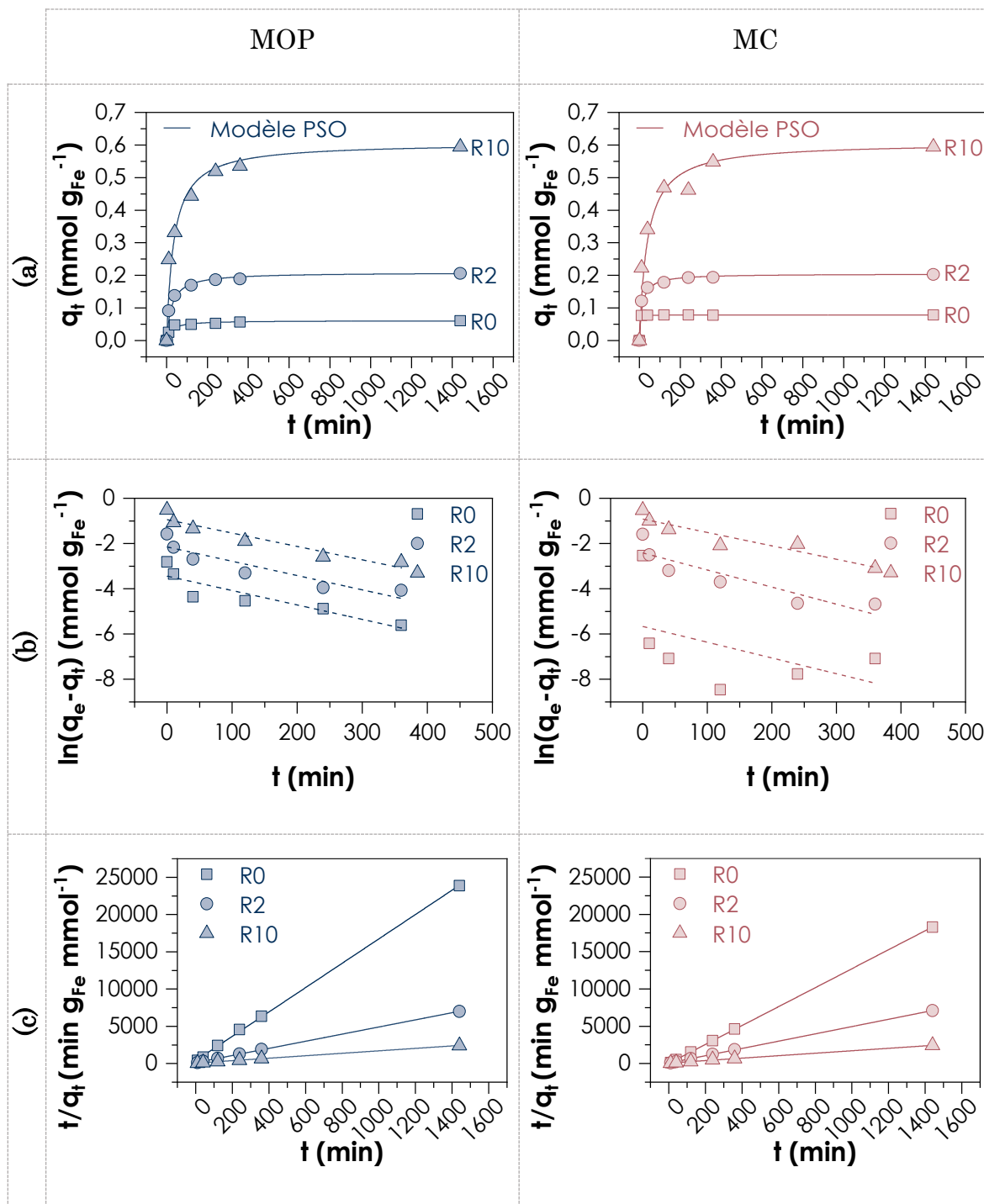


Figure 5. 2 : Evolutions de la quantité adsorbée en fonction du temps (a) pour des échantillons de magnétite à différentes valeurs de R synthétisées par oxydation-précipitation (gauche) et coprécipitation (droite); relations entre $\ln(q_e - q_t)$ vs. t selon le modèle cinétique de pseudo-premier ordre (b), relations entre t/q_t vs. t selon le modèle cinétique de pseudo-second ordre (c), Symboles : données expérimentales ; Traits : ajustements des modèles (Espèce : As(V), $C_0 = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $I = 0,1 \text{ M}$, dose d'adsorbant = $1,5 \text{ g L}^{-1}$)

Tableau 5.1 : Paramètres cinétiques déterminés à partir des ajustements de données expérimentales par les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre

Modèle cinétique	Paramètres	MOP			MC		
		R0	R2	R10	R0	R2	R10
PPO	$q_{e, \text{exp}}$	0,06	0,20	0,59	0,08	0,20	0,59
	$q_{e, \text{cal}}$	0,03	0,12	0,39	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0,09	0,40
	k_1	$6,37 \cdot 10^{-3}$	$6,32 \cdot 10^{-3}$	$5,91 \cdot 10^{-3}$	$7,00 \cdot 10^{-3}$	$7,55 \cdot 10^{-3}$	$5,92 \cdot 10^{-3}$
	R^2	0,811	0,843	0,907	0,232	0,807	0,877
PSO	$q_{e, \text{exp}}$	0,06	0,20	0,59	0,08	0,20	0,59
	$q_{e, \text{cal}}$	0,06	0,21	0,61	0,08	0,20	0,61
	k_2	$7,03 \cdot 10^{-1}$	$1,93 \cdot 10^{-1}$	$0,47 \cdot 10^{-1}$	11,05	$3,62 \cdot 10^{-1}$	$0,43 \cdot 10^{-1}$
	R^2	1,000	1,000	0,999	1,000	1,00	0,999

$q_{e, \text{exp}}$ et $q_{e, \text{cal}}$ ($\text{mmol g}_{\text{Fe}}^{-1}$) ; k_1 (min^{-1}) ; k_2 ($\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$)

D'après les coefficients de corrélation R^2 obtenus (Tableau 5.1), il est évident que le modèle cinétique de pseudo-second ordre permet de mieux décrire la cinétique d'adsorption de l'arsenic (V) par les différents matériaux ($R^2 > 0,999$) par rapport au modèle de pseudo-premier ordre ($0,232 < R^2 < 0,907$). Ceci est cohérent avec les résultats tirés de nombreuses études antérieures sur l'adsorption de l'arsenic (V) par la magnétite (Giménez et coll., 2007 ; Saiz et coll., 2014). On observe aussi l'augmentation de la capacité d'adsorption à l'équilibre avec le rapport R, elle passe de 0,06 à 0,61 $\text{mmol g}_{\text{Fe}}^{-1}$ pour R0 et R10 dans le cas des échantillons MOP et de 0,08 à 0,61 $\text{mmol g}_{\text{Fe}}^{-1}$ pour les échantillons MC. Ces observations sont en accord avec les résultats des études de l'influence de la dose d'adsorbant si on se place à une dose fixée. On remarque également la diminution de la constante de vitesse k_2 avec l'augmentation de R, traduisant l'augmentation du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. En effet, en présence d'amidon l'immobilisation de l'arsenic sur la surface est ralentie. Ceci suggère qu'une étape de diffusion de l'arsenic est alors l'étape cinétiquement limitante. Les profils des cinétiques d'adsorption peuvent être subdivisés en deux parties, il y a une première partie où l'adsorption s'effectue très rapidement en raison de la grande disponibilité des sites d'adsorptions, suivie d'une partie où l'adsorption se fait graduellement jusqu'à atteindre un plateau correspondant à l'équilibre.

Dans cette dernière partie, la diminution de la concentration en arsenic de la solution ainsi que la raréfaction des sites d'adsorption font ralentir le processus d'adsorption. Afin de comparer les performances des différents matériaux en termes de vitesse d'adsorption, nous avons calculé les temps t_{50} et t_{95} au bout desquels 50 et 95% de la quantité adsorbée à l'équilibre sont atteints. Les valeurs calculées sont reportées dans le Tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Temps nécessaires pour atteindre 50 et 95% de la quantité adsorbée à l'équilibre

Echantillon		t_{50}	t_{95}
		(min)	(min)
MOP	R0	23	442
	R2	24	470
	R10	35	668
MC	R0	1	22
	R2	13	256
	R10	38	734

50 % de la quantité adsorbée à l'équilibre est atteint en moins de 40 minutes pour tous les matériaux. Le temps t_{95} permet de situer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Il est supérieur à 7, 8 et 11 h pour R0, R2 et R10 respectivement dans le cas des échantillons MOP et supérieur à 22 min, 4 et 12 h dans le cas des échantillons MC. A faible valeur de R (R = 0 et 2), les échantillons MC permettent donc d'atteindre rapidement l'équilibre par rapport aux échantillons MOP mais à R10 le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est assez similaire.

5.2.1.3 Isotherme d'adsorption de l'arsenic (V) et (III)

L'isotherme d'adsorption met en relation, à température constante, la quantité adsorbée à l'équilibre d'un soluté avec sa concentration dans la phase liquide. L'établissement d'une isotherme est important pour connaître la capacité maximale d'adsorption d'un matériau. Les isothermes d'adsorption de l'arsenic (V) établies pour les différents matériaux ainsi que les modélisations des données expérimentales par les modèles de Langmuir et de Freundlich sont

représentées sur la figure 5.3. Les paramètres des modèles d'isotherme obtenus par les différents ajustements sont rassemblés dans le Tableau 5.3.

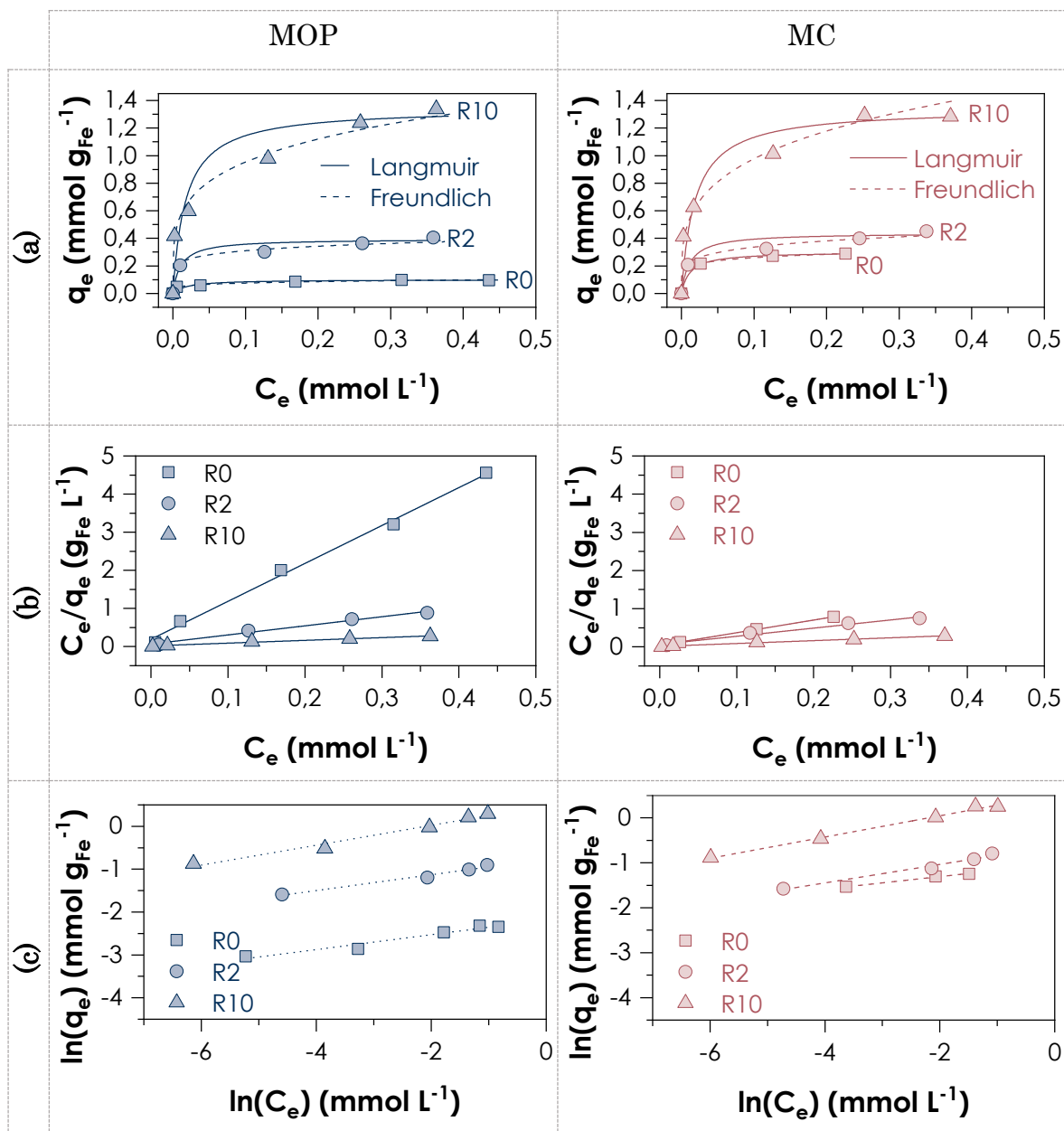


Figure 5.3 : Isotherme d'adsorption de l'arsenic (V) (a) pour des échantillons de magnétite à différentes valeurs de R synthétisées par oxydation-précipitation (gauche) et coprécipitation (droite), relation C_e/q_e vs. C_e selon le modèle de Langmuir (b), relation $\ln(q_e)$ vs. $\ln(C_e)$ selon le modèle de Freundlich (c); Symboles : données expérimentales ; Traits : ajustements des modèles (Espèce : As(V), $C_0 = 0,02 - 0,54$ mmol L^{-1} pH = 6, I = 0,1 M, dose d'adsorbant = 1,5 g L^{-1})

Tableau 5.3 : Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich obtenus par ajustement des données expérimentales de l'arsenic (V)

Modèle d'isotherme	Paramètres	MOP			MC		
		R0	R2	R10	R0	R2	R10
Langmuir	q_{\max}	0,10	0,42	1,38	0,30	0,47	1,34
	k_L	51,49	35,41	38,20	84,99	33,38	53,98
	R^2	0,995	0,984	0,985	0,999	0,979	0,992
Freundlich	k_F	0,11	0,47	1,63	0,35	0,54	1,68
	n_F	5,76	5,41	4,31	7,17	4,86	4,23
	R^2	0,951	0,979	0,979	0,994	0,980	0,994

q_{\max} : (mmol g⁻¹_{Fe}) ; k_L (L mmol⁻¹) ; k_F (mmol^{(n_F-1)/n_F} L^{1/n_F} g⁻¹) ; n_F : sans dimension

Les coefficients de corrélation R^2 obtenus (Tableau 5.3) indiquent que les deux modèles d'isotherme permettent de décrire de façon adéquate les données expérimentales pour tous les matériaux étudiés. Un certain nombre d'études antérieures ont rapporté que l'adsorption de l'As (V) suit à la fois l'isotherme de Langmuir et/ou de Freundlich, en particulier dans le cas de la magnétite (Chowdhury et coll., 2011 ; Shipley et coll., 2009) et l'oxyde de fer amorphe (Harper et Kingham, 1992 ; Xue et coll., 2019). Il est à noter que le modèle de Langmuir qui repose sur des hypothèses souvent irréalisables dans la pratique (§ 4.2.2.2) et le modèle de Freundlich qui est un modèle empirique, ne permettent pas de refléter le mécanisme d'adsorption de l'arsenic (V) sur nos matériaux. Cependant, ils permettent d'associer des équations mathématiques aux données expérimentales qui pourraient être utile pour comparer les matériaux selon les valeurs des paramètres obtenues.

Les ajustements par le modèle de Langmuir donnent les capacités maximales d'adsorption q_{\max} des matériaux étudiés. On constate l'augmentation de q_{\max} avec R quel que soit le mode de synthèse. La valeur de q_{\max} passe de 0,10 à 1,38 mmol g_{Fe}⁻¹ entre R0 et R10 pour les échantillons MOP. L'augmentation de l'aire spécifique de la magnétite avec la diminution de la taille des cristallites pourrait expliquer cette amélioration. L'agglomération des nanoparticules en présence d'amidon est aussi limitée ce qui pourrait apporter une augmentation supplémentaire de la surface disponible. Pour les échantillons MC, la valeur de

q_{\max} augmente 0,30 à 1,34 mmol g_{Fe}^{-1} . La magnétite MC R0 présente une capacité d'adsorption trois fois supérieure à celle de l'échantillon MOP R0. Ce résultat pourrait être interprété comme la conséquence d'une taille de particules beaucoup plus petite pour l'échantillon MC R0 par rapport à celle de MOP R0. Pour les échantillons MC R2 et R10, la taille des particules est assez similaire à celle de MC R0 ce qui suggère qu'ici la limitation de l'agglomération des particules par l'amidon est la raison principale de l'augmentation de la quantité d'arsenic adsorbée. Pour les deux méthodes de synthèse, l'ajout de l'amidon améliore donc la capacité d'adsorption de la magnétite.

Le caractère favorable du processus d'adsorption a été évalué à partir du facteur sans dimension R_L de Langmuir (en ne considérant que la concentration d'arsenic initiale C_0 maximale utilisée durant les expériences qui est de 0,54 mmol L^{-1}) (équation 4.17) ainsi que de la valeur de n_F issue du modèle de Freundlich (Tableau 5.4). Le processus d'adsorption peut être défini comme favorable ($0 < R_L < 1$; $1 < n_F < 10$), défavorable ($1 < R_L$; $n_F < 1$), linéaire ($R_L = 1$; $n_F = 1$) et irréversible par nature ($R_L = 0$; $n_F > 10$) (Ai et coll., 2011 ; Febrianto et coll., 2009).

Tableau 5.4 : Valeurs de R_L basées sur le modèle de Langmuir et paramètres de Freundlich n_F pour l'adsorption de l'arsenic (V)

Paramètres	MOP			MC		
	R0	R2	R10	R0	R2	R10
R_L	0,03	0,05	0,05	0,02	0,05	0,03
n_F	5,76	4,41	4,31	7,17	4,86	4,23
R_L et n_F : sans dimension						

Les valeurs de R_L et n_F calculées pour tous les matériaux se situent entre 0 et 1, et entre 1 et 10 respectivement ; par conséquent, l'adsorption de l'arsenic (V) sur ces derniers apparait comme un processus favorable et réversible.

Des études sur l'équilibre d'adsorption de l'arsenic (III) ont été aussi effectuées sur les échantillons MOP et MC avec un rapport $R = 0$ et 10. Les isothermes obtenues ainsi que les modélisations des données expérimentales par les

modèles de Langmuir et de Freundlich sont représentées sur la figure 5.4. Les paramètres des modèles d'isotherme issus des ajustements sont rassemblés dans le Tableau 5.5.

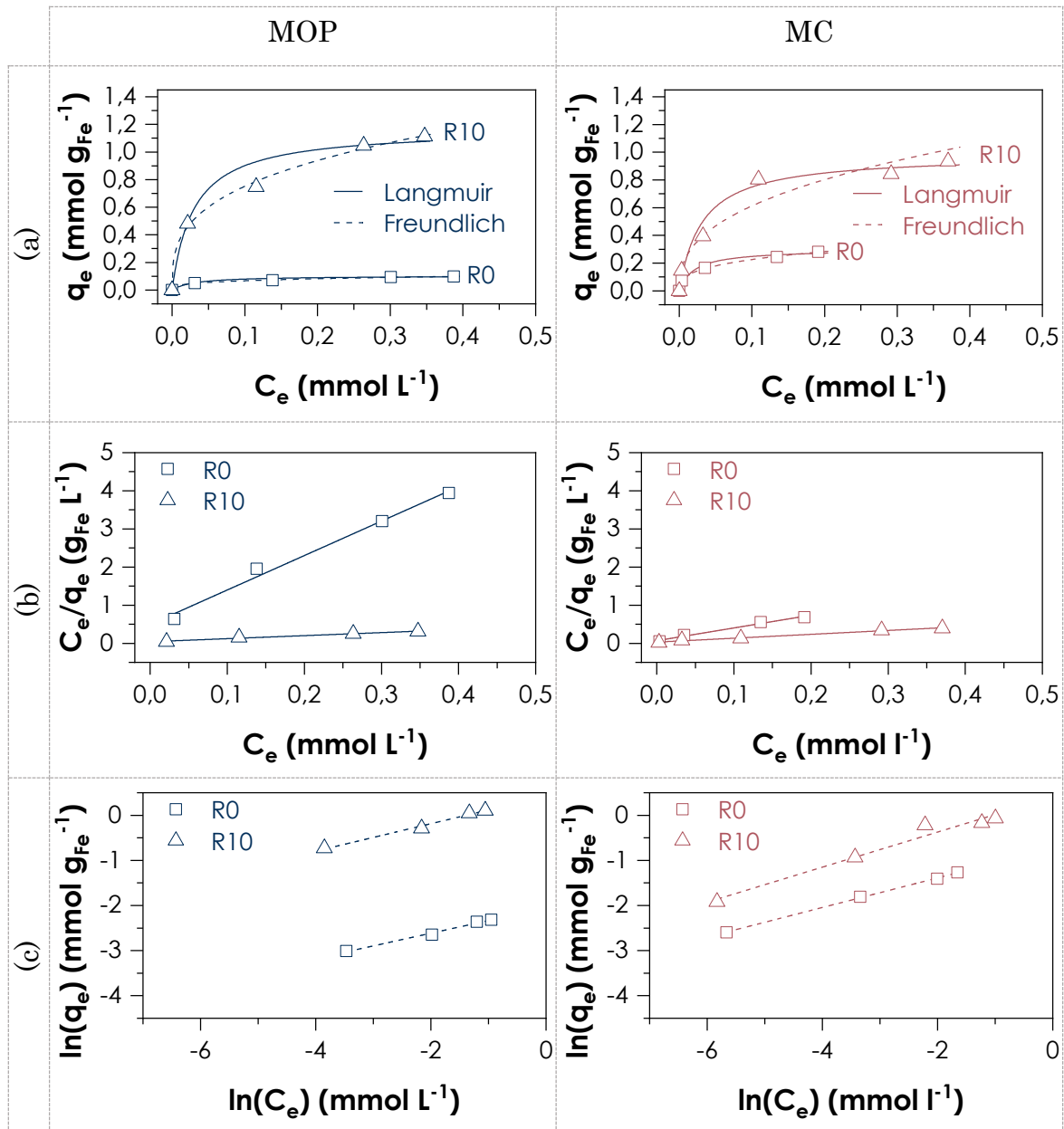


Figure 5.4 : Isotherme d'adsorption de l'arsenic (III) (a) pour des échantillons de magnétite à différentes valeurs de R synthétisées par oxydation-précipitation (gauche) et coprécipitation (droite), relation C_e/q_e vs. C_e selon le modèle de Langmuir (b) et relation $\ln(q_e)$ vs. $\ln(C_e)$ selon le modèle de Freundlich (c) ; Symboles : données expérimentales ; Traits : ajustements des modèles (Espèce : As(III), $C_0 = 0,02 - 0,54$ mmol, pH = 6, I = 0,1 M, dose d'adsorbant = 1,5 g L⁻¹)

Tableau 5.5 : Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich obtenus par ajustement des données expérimentales pour l'adsorption de l'arsenic (III)

Modèle d'isotherme	Paramètres	MOP		MC	
		R0	R10	R0	R10
Langmuir	q_{\max}	0,11	1,26	0,30	0,98
	k_L	18,24	18,99	48,80	32,21
	R^2	0,990	0,983	0,986	0,991
Freundlich	k_F	0,13	1,52	0,48	1,50
	n_F	3,56	3,28	3,05	2,57
	R^2	0,993	0,990	0,998	0,969

q_{\max} : (mmol g⁻¹ Fe) ; k_L (L mmol⁻¹); k_F (mmol^{(n-1)/n} L^{1/n} g⁻¹); n_F : sans dimension

Comme dans le cas de l'arsenic (V), les deux modèles permettent de décrire convenablement les données expérimentales pour tous les matériaux étudiés aux vues des coefficients de corrélation obtenus. Une augmentation de la capacité maximale d'adsorption avec R est aussi constatée. Les échantillons MOP et MC R0 conservent les mêmes capacités d'adsorption pour l'arsenic (III) que celles obtenues vis-à-vis de l'arsenic (V) tandis qu'une légère diminution de la capacité est observée pour R10. Plusieurs études ont signalé une capacité maximale d'adsorption de l'arsenic (V) supérieure à celle de l'arsenic (III) pour la magnétite (Chowdhury et Yanful, 2011 ; Dixit et Hering, 2003 ; Giménez et coll., 2007). Le processus d'adsorption de l'arsenic (III) par les différents matériaux reste favorable et réversible d'après les valeurs de R_L (calculées pour $C_0 = 0,54$ mmol L⁻¹) et n_F calculées (Tableau 5.6).

Tableau 5.6 : Valeurs de R_L basées sur le modèle de Langmuir et paramètres de Freundlich n_F pour l'adsorption de l'arsenic (III)

Paramètres	MOP		MC	
	R0	R10	R0	R10
R_L	0,09	0,09	0,04	0,05
n_F	3,56	3,28	3,05	2,57

R_L et n_F : sans dimension

5.2.1.4 Influence du pH

Le pH de la solution régit les équilibres acido-basiques et influe sur les propriétés de surface des adsorbants ainsi que la distribution des espèces de l'arsenic. C'est donc un paramètre important à prendre en compte dans les études de réactivité. L'influence du pH sur l'adsorption de l'arsenic (V) et (III) par des échantillons de magnétite à différentes valeurs de R (R = 0, 2, et 10) synthétisées par oxydation-précipitation et coprécipitation est représentée sur la Figure 5.5.

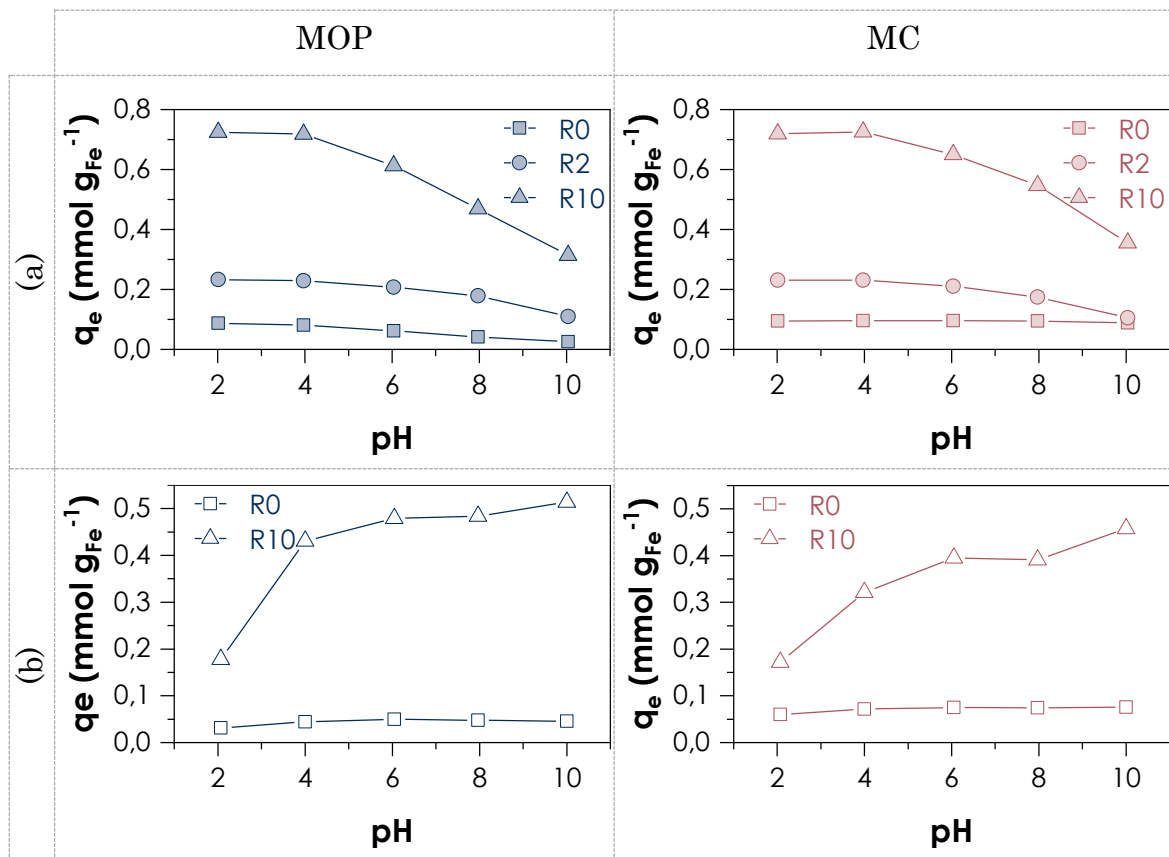


Figure 5.5 : Effet du pH sur l'adsorption de l'arsenic (V) (a) et de l'arsenic (III) (b) par des échantillons de magnétite à différentes valeurs de R synthétisées par oxydation-précipitation (gauche) et coprécipitation (droite) ; Symboles : données expérimentales ; Traits : aides visuelles (Espèces : As (V) et As(III), $C_0 = 0,1 \text{ mmol}$, $I = 0,1 \text{ M}$, dose d'adsorbant = $1,5 \text{ g L}^{-1}$)

Dans la gamme de pH 2 à 10, on observe d'une part la diminution de la quantité d'arsenic (V) adsorbé (Figure 5.5 (a)) et d'autre part l'augmentation de la quantité d'arsenic (III) adsorbé (Figure 5.5 (b)) quels que soient le mode de synthèse de la magnétite et le rapport R.

L'adsorption de l'arsenic (V) est favorisée en milieu acide et devient de moins en moins efficace au fur et à mesure que le pH augmente. Pour comprendre les

évolutions observées, prenons d'abord le cas des magnétite non fonctionnalisées R0. Le point de charge nulle PCN est égal à 5,9 et 7,2 pour la MOP et la MC respectivement. Quand le pH de la solution se trouve en dessous du PCN, la surface de la magnétite acquiert une charge positive et dans le cas contraire la surface est chargée négativement. Le pH détermine aussi la spéciation de l'arsenic (V) en solution, il est reporté dans le chapitre 4 que l'arsenic (V) se présente sous forme anionique dans presque toute la gamme de pH étudiée (pH < 2,2 : H_3AsO_4 , 2,2 < pH < 6,7: H_2AsO_4^- , 6,9 < pH < 11,5: HAsO_4^{2-}). Par conséquent, l'arsenic (V) chargé négativement est adsorbé plus efficacement sur la surface de la magnétite chargée positivement à pH acide en raison des attractions électrostatiques favorables. A pH basique, on rencontre plutôt de répulsions électrostatiques entre l'arsenic (V) chargé négativement et la surface de la magnétite chargée aussi négativement. Néanmoins, une certaine quantité reste adsorbée à pH 10, ce qui laisse présager que l'adsorption n'est pas gouvernée par des interactions purement électrostatiques. Ce comportement a été observé plusieurs fois dans la littérature (**Chowdhury et Yanful**, 2011 ; **Dixit et Hering**, 2003 ; **Giménez et coll.**, 2007 ; **Kang et coll.**, 2017) et l'hypothèse de la formation de complexes de surface est souvent rapportée.

L'adsorption de l'arsenic (III) est quant à elle plus favorable en milieu basique. Sur une large gamme de pH (pH < 9,2), l'espèce non chargée H_3AsO_3 prédomine et donc les interactions électrostatiques entre l'arsenic et la surface de la magnétite sont négligeables. Encore une fois, un mécanisme de complexation de surface pourrait expliquer l'adsorption de l'arsenic (III) par la magnétite (**Dixit et Hering**, 2003 ; **Giménez et coll.**, 2007). La baisse de la quantité adsorbée à pH 2 pourrait provenir de la dissolution partielle de la magnétite qui conduit à la réduction du nombre de sites actifs (**Parsons et coll.**, 2009 ; **Yu et coll.**, 2014).

Lorsqu'on est en présence d'amidon, ce dernier semble ne pas influencer l'allure de l'évolution de q_c en fonction du pH pour l'adsorption de l'arsenic (V) et (III). On pourrait espérer une différence de comportement vu les différences observées lors des mesures de potentiel zêta des matériaux en fonction du pH. En effet, lorsque le rapport R augmente, la charge de surface des composites s'approche de celle de l'amidon (pour $R \geq 1$ dans le cas des échantillons MOP et

$R \geq 2$ pour les échantillons MC) qui est légèrement négative sur la gamme de pH 2 à 10. On pourrait alors s'attendre à la diminution de la quantité adsorbée à pH acide mais les observations ne confirment pas cette hypothèse, ce qui nous conduit à suggérer que la magnétite conserve ses propriétés d'adsorption au sein des composites.

5.2.1.5 Influence de la présence d'ions compétiteurs

De nombreux anions peuvent coexister dans les eaux naturelles et entrer en compétition avec l'arsenic dans les phénomènes d'adsorption. Les anions phosphate et/ou sulfate sont des exemples couramment rencontrés et sont bien connus pour s'adsorber fortement à la surface des oxydes de fer (Borch et Fendorf, 2007 ; Parfitt et Smart, 1978). L'influence de la présence de phosphate et de sulfate sur l'adsorption de l'arsenic (V) et (III) a été étudiée à pH 6 (Figure 5.6).

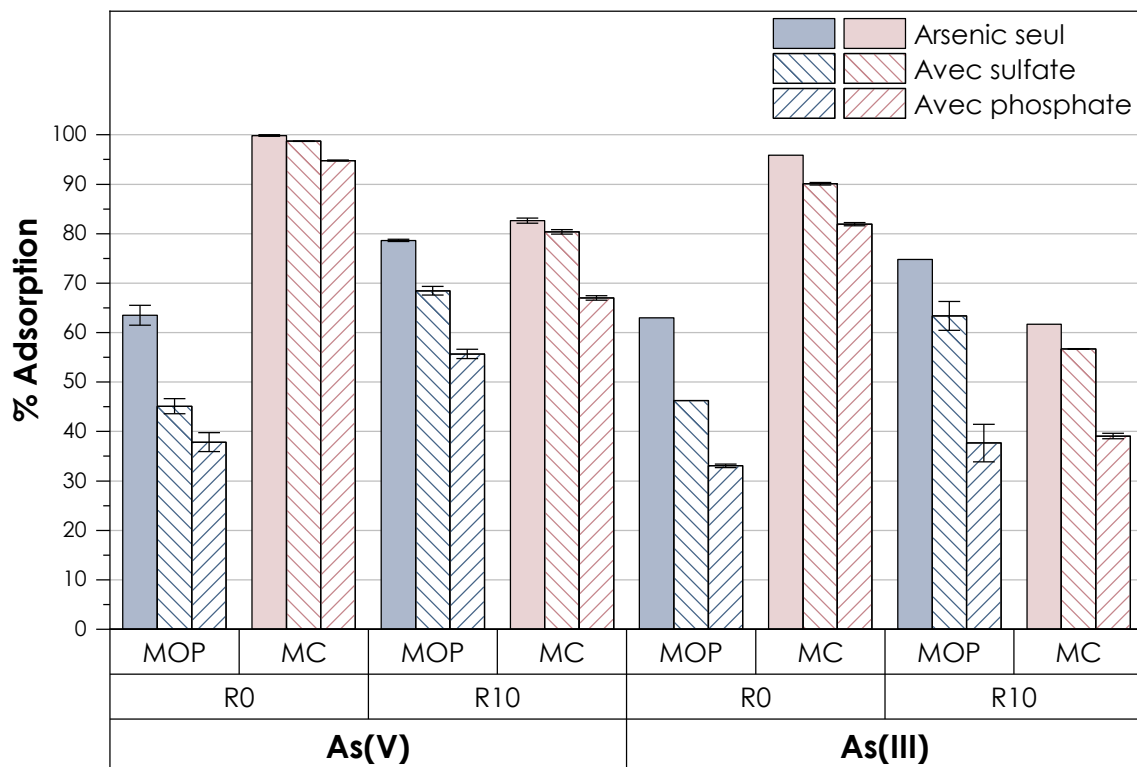


Figure 5.6 : Influence de la présence d'ions compétiteurs sur le pourcentage d'adsorption en As(V) et (III) par des échantillons de MOP et MC à différentes valeurs de R (Espèces : As (V) et As(III), $C_0 = 0,1 \text{ mmol}$, $I = 0,1 \text{ M}$, dose d'adsorbant = $1,5 \text{ g L}^{-1}$)

Les résultats montrent que l'adsorption de l'arsenic (V) ou (III) est affectée par la présence de sulfate ou de phosphate pour tous les échantillons, un effet plus

prononcé étant toujours observé en présence d'anions phosphate. La présence de 0,1 mM de sulfate et de phosphate diminue ainsi respectivement d'environ 20 % et 27 % l'élimination de l'As (V) par les nanoparticules de magnétite MOP R0. Des diminutions du même ordre de grandeur sont également observées pour l'élimination de l'As (III). Seule une légère diminution de 5% est observée pour l'élimination de l'As(V) par les nanoparticules de magnétite MC R0 et la diminution ne dépasse pas 15% pour l'élimination de l'As (III) en présence de phosphate. Les mêmes tendances sont observées pour les échantillons MOP et MC R10. L'effet d'inhibition des anions sulfate et phosphate peut donc être interprété comme une conséquence de la similarité chimique des anions étudiés. En particulier, le phosphore et l'arsenic appartiennent au même groupe dans le tableau périodique et leurs composés se comportent donc de manière très similaire. Roy et coll (2013) ont étudié l'effet du phosphate sur l'adsorption de l'As (V) et (III) sur des nanoparticules de magnétite nue et ont conclu que l'effet des ions phosphate sur l'élimination de l'As (V) était plus important que celui de l'As (III). D'autres études font état d'une diminution similaire de l'adsorption de l'arséniate en présence de phosphate sur le HFO (hydrous ferric oxide), la goethite et la gibbsite (Dixit et Hering, 2003 ; Gao et Mucci, 2001 ; Manning et Goldberg, 1996).

5.3 CONCLUSION

Les résultats obtenus dans ce chapitre, ont permis, de mettre en évidence l'influence des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption de l'arsenic (V) et (III) par la magnétite nue ou fonctionnalisée par de l'amidon, et de comparer leurs réactivités en fonction du mode de synthèse.

L'étude de l'influence de la dose d'adsorbant montre l'importance du rapport R ($m_{\text{amidon}}/m_{\text{Fe}}$). Si celui-ci augmente, la taille des cristallites de magnétite diminue ce qui favorise l'adsorption de l'arsenic. En même temps, la proportion de magnétite dans l'adsorbant diminue donc l'adsorption est défavorisée.

La cinétique d'adoption des ions As (V) par les matériaux est décrite par le modèle de pseudo-second ordre et la présence d'amidon augmente significativement le temps pour atteindre les conditions d'équilibre, un facteur

multiplicatif de ~ 30 étant notamment observé entre R0 et R10 pour les échantillons MC.

Les isothermes de Langmuir et de Freundlich permettent de décrire de manière satisfaisante les données expérimentales sur l'adsorption de l'As(V) et As(III). En absence d'amidon, la capacité d'adsorption rapportée par gramme de Fe en As(V) ou As (III) de l'échantillon MC R0 ($\sim 0,3 \text{ mmol g}_{\text{Fe}}^{-1}$) est 3 fois plus élevée que celle de l'échantillon MOP R0 ($\sim 0,1 \text{ mmol g}_{\text{Fe}}^{-1}$). Cette capacité augmente significativement avec l'augmentation du rapport R. La différence est moins importante entre les échantillons MOP et MC R10, la capacité d'adsorption en As(III) ($\sim 1 \text{ mmol g}_{\text{Fe}}^{-1}$) étant légèrement inférieure à celle en As(V) ($\sim 1,3 \text{ mmol g}_{\text{Fe}}^{-1}$).

La capacité d'adsorption en As(V) dépend fortement du pH. La quantité d'As(V) adsorbé diminue avec l'augmentation du pH, cette diminution étant corrélée avec la diminution du potentiel zêta de la magnétite. A pH supérieur à 2, la dépendance en pH est peu marquée pour l'As(III), ce qui s'explique car l'As(III) est sous forme neutre.

Enfin, il est important de prendre en considération la présence d'autres d'ions dans le milieu réactionnel et en particulier les ions sulfate ou phosphate, ceux-ci diminuant significativement les capacités d'adsorption des matériaux synthétisés vis-à-vis de l'As(V) et (III).

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a été consacré à l'élaboration de nanocomposites magnétiques d'oxyde de fer fonctionnalisées par un biopolymère pour des applications dans les procédés visant à éliminer l'arsenic des eaux. Le choix de l'oxyde de fer s'est porté sur celui présentant la plus grande aimantation à saturation : la magnétite Fe_3O_4 qui par ailleurs a une grande affinité vis-à-vis de l'arsenic. L'amidon a été choisi comme agent de fonctionnalisation pour son rôle de dispersant et flocculant. La magnétite confère ses propriétés magnétiques aux matériaux composites, leur permettant ainsi d'être extraits facilement du milieu à dépolluer à l'aide d'un champ magnétique externe. La démarche a été de réaliser une étude systématique et complète de l'influence de la proportion d'amidon sur les propriétés et la réactivité de la magnétite synthétisée selon deux méthodes différentes.

Le stade initial de l'étude a consisté en la maîtrise de la synthèse de nanoparticules de magnétite fonctionnalisées par de l'amidon. Deux voies de synthèse basées sur l'approche « one pot » ont retenu notre attention. Elles ont l'avantage d'être facile à mettre en œuvre. La fonctionnalisation a été réalisée *in situ* afin de limiter le nombre d'étapes. La première méthode est basée sur l'oxydation-précipitation du fer (II) par un mélange de nitrate (KNO_3) et de potasse (KOH) à 90 °C et la deuxième méthode, sur la coprécipitation du fer (II) et fer (III) par l'ammoniaque (NH_4OH) à 80 °C. Le rapport R ($m_{\text{amidon}}/m_{\text{Fe}}$) a été sélectionné comme seul paramètre variable dans les différentes synthèses. Nous avons ainsi synthétisé une large gamme de matériaux avec un rapport R variant de 0 à 10.

Les propriétés microstructurales, structurales et magnétiques des matériaux synthétisés ont été caractérisées par une approche multi-technique. La mise en parallèle des deux modes de synthèse a permis de mettre en avant des différences de propriétés magnétiques et structurales de la magnétite obtenue. Dans le cas de la synthèse par oxydation-précipitation du fer (II) il a été possible

de contrôler la taille des cristallites de 70 nm à 10 nm en augmentant le rapport R de 0 à 10 alors que pour la synthèse par coprécipitation, la plage de variation est comprise entre 13 et 9 nm seulement. La structure de l'oxyde fer obtenu est cohérente avec la structure de la magnétite indépendamment de la méthode de synthèse mais l'intégrité de la structure est perturbée par la présence d'amidon. La largeur des pics de diffraction comme les bandes Raman augmente avec l'augmentation de la quantité d'amidon. La diminution de la taille des particules les conduit à présenter un comportement superparamagnétique mis en évidence par spectroscopie Mössbauer.

Le second volet de ce travail a été l'étude de la réactivité de la magnétite, nue et fonctionnalisée, vis-à-vis de l'arsenic. L'objectif a été de comparer les propriétés d'adsorption en fonction de la méthode de synthèse. Les études sur l'influence de la dose d'adsorbant et du temps de contact ont permis de définir une dose de $1,5 \text{ g L}^{-1}$ et un temps de 24 h pour les expériences d'adsorption pour une concentration initiale en arsenic de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$. La modélisation des isothermes par les modèles de Langmuir et de Freundlich a donné des résultats satisfaisants. Le modèle de Langmuir a notamment permis d'évaluer les capacités maximales d'adsorption en As (III) et As (V). Si en absence d'amidon, la magnétite obtenue par coprécipitation (MC) présente une capacité d'adsorption en As(III) et (V) 3 fois supérieure à la magnétite obtenue par oxydation-précipitation (MOP), des capacités d'adsorption sensiblement identiques ont été obtenues pour des valeurs de $R = 2$ et 10 quelle que soit la méthode de synthèse mise en œuvre. Par ailleurs, la magnétite fonctionnalisée présente des capacités d'adsorption en As (III) et (V) toujours supérieures à celles de la magnétite nue. Le pH du milieu réactionnel joue également un rôle clé dans le processus d'adsorption. Il contrôle à la fois les propriétés de surface de l'adsorbant et la spéciation de l'arsenic. Une diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation du pH a été observée pour l'As(V), celle-ci étant en accord avec l'augmentation des répulsions électrostatiques entre les anions As(V) et la surface de la magnétite qui devient de moins en moins chargée positivement. Dans le cas de l'As (III), l'influence du pH est peu significative en raison de sa neutralité sur une large gamme de pH. Enfin la présence d'anions

tels que le sulfate ou le phosphate interfère avec l'arsenic (III) et (V) et induit une diminution significative de la quantité d'arsenic adsorbé.

Cette étude complète les données de la littérature sur l'utilisation des biopolymères comme agent de fonctionnalisation pendant la synthèse des oxydes de fer, plus particulièrement la magnétite. Elle a permis d'acquérir de nombreuses informations sur les propriétés structurales et magnétiques des produits synthétisés par son approche systématique et méthodique à partir de deux méthodes de synthèses différentes. L'étude de la réactivité de la magnétite fonctionnalisée par de l'amidon vis-à-vis de l'arsenic (III) et (V) est encourageante. Néanmoins, il serait intéressant d'explorer de nouvelles perspectives pour élargir les connaissances de ce système.

D'un point de vue fondamental, les perspectives se rapportent tout d'abord à la compréhension plus approfondie des propriétés magnétiques des matériaux synthétisés. Des mesures magnétiques de type FC-ZFC (Field Cooled – Zero Field Cooled) et M-H (Moment vs Field) devraient être menées sur les échantillons MOP et MC afin de compléter la caractérisation par spectrométrie Mössbauer. Quelques mesures sur un magnétomètre de type SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) ont déjà été effectuées, en collaboration avec l'Institut Jean Lamour, sur nos matériaux. Ces mesures menées sur des poudres où les particules interagissent ne permettent pas d'extraire d'informations sur leurs propriétés magnétiques individuelles. Nous avons alors initié des mesures sur des suspensions aqueuses où les particules sont dispersées. Ces mesures sont restées non concluantes dû fait de difficultés expérimentales, néanmoins l'effort dans cette direction doit être poursuivi pour pouvoir mieux appréhender l'effet de l'amidon sur les propriétés magnétiques des particules. A propos de la détermination de la stoechiométrie de la magnétite dans les différents matériaux synthétisés, la spectrométrie Mössbauer sous champ à basse température devrait permettre de s'affranchir du phénomène de superparamagnétisme et de quantifier plus facilement les contributions des sites tétraédriques et octaédriques nécessaires aux calculs.

Concernant la réactivité de la magnétite vis-à-vis de l'arsenic, la caractérisation du solide après adsorption apparaît nécessaire afin d'identifier la nature des

interactions entre la magnétite et l'arsenic, celle-ci pourrait être effectuée au moyen de la spectroscopie d'absorption X EXAFS. Cette technique apporterait des informations sur les environnements chimiques du fer et surtout de l'arsenic en permettant notamment de caractériser sa géométrie d'adsorption dans le matériau composite (Ona-Nguema et coll., 2009).

Des études sur la régénération des adsorbants devraient aussi être effectuées pour des considérations économiques. Les études de l'effet du pH donnent une piste sur la modulation de celui-ci pour contrôler la désorption de l'arsenic. Il serait intéressant d'étudier la possibilité de régénérer l'adsorbant après adsorption de l'As(V) en milieu basique étant donné la diminution observée de la quantité d'As(V) adsorbé à pH élevé. Des études plus approfondies seront nécessaires pour confirmer de la réversibilité de l'adsorption de l'As(V) en augmentant le pH. Enfin, afin de se rapprocher des conditions réelles, des études de réactivités effectuées en milieu multi-composant seraient pertinentes. Dans les applications réelles, la totalité des systèmes implique plusieurs composants allant des composés organiques naturels ou synthétiques aux différents ions inorganiques. La présence simultanée de ces composants dans l'eau pourrait modifier considérablement la capacité d'adsorption des matériaux vis-à-vis de l'arsenic.

Jusqu'alors, l'amidon a permis d'améliorer les propriétés d'adsorption de la magnétite sans intervenir directement dans l'adsorption l'arsenic. Il serait donc intéressant de modifier chimiquement l'amidon afin de disposer de groupes fonctionnels capables de fixer également l'arsenic. La fixation de molécules porteuses d'une charge positive pourrait bien fonctionner pour adsorber les ions arséniate chargés négativement dans une large gamme de pH. Le chlorure de 3-chloro-2-hydroxypropyltriméthylammonium (CHPTMAC) utilisé en papeterie pour produire de l'amidon cationique est un candidat potentiel. Une autre alternative consisterait à pyrolyser directement la magnétite fonctionnalisée par de l'amidon pour produire une coque en biocharbon qui possède une affinité plus élevée que l'amidon vis-à-vis de l'arsenic

Références bibliographiques

A Harris L., G Dillard J., Lesko J., Mcgrath J., C Ward T., 2019, « Polymer Stabilized Magnetite Nanoparticles and Poly(propylene oxide) Modified Styrene-Dimethacrylate Networks »,.

Ahmed J., Tiwari B.K., Imam S.H., Rao M.A., 2012, *Starch-Based Polymeric Materials and Nanocomposites: Chemistry, Processing, and Applications*, CRC Press, 419 p.

Ai L., Zhang C., Chen Z., 2011, « Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite », *Journal of Hazardous Materials*, 192, 3, p. 1515-1524.

Almeida T.P., Kasama T., Muxworthy A.R., Williams W., Nagy L., Hansen T.W., Brown P.D., Dunin-Borkowski R.E., 2014, « Visualized effect of oxidation on magnetic recording fidelity in pseudo-single-domain magnetite particles », *Nature Communications*, 5, p. 5154.

Altavilla C., Ciliberto E., 2017, *Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives*, CRC Press, 566 p.

An B., Liang Q., Zhao D., 2011, « Removal of arsenic(V) from spent ion exchange brine using a new class of starch-bridged magnetite nanoparticles », *Water Research*, 45, 5, p. 1961-1972.

Anbarasu M., Anandan M., Chinnasamy E., Gopinath V., Balamurugan K., 2015, « Synthesis and characterization of polyethylene glycol (PEG) coated Fe₃O₄ nanoparticles by chemical co-precipitation method for biomedical applications », *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135, p. 536-539.

Andrade Â.L., Valente M.A., Ferreira J.M.F., Fabris J.D., 2012, « Preparation of size-controlled nanoparticles of magnetite », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, 10, p. 1753-1757.

Andrews D., Scholes G., Gary W., 2010, *Comprehensive Nanoscience and Technology*, Academic Press, 4469 p.

Andrews K.W., Dyson D.J., Keown S.R., 1967, *Interpretation of Electron Diffraction Patterns*, Springer US.

Arévalo P., Isasi J., Caballero A.C., Marco J.F., Martín-Hernández F., 2017, « Magnetic and structural studies of Fe₃O₄ nanoparticles synthesized via coprecipitation and dispersed in different surfactants », *Ceramics International*, 43, 13, p. 10333-10340.

- Atkins P., Paula J. de**, 2006, *Physical Chemistry*, W. H. Freeman, 1087 p.
- Bakar M.A.**, 2006, « The effect of additives on the size of Fe₃O₄ particles »,.
- Baudisch O., Welo L.A.**, 1925, « On the Aging of Ferrous Hydroxide and Ferrous Carbonate », *Journal of Biological Chemistry*, 64, 3, p. 753-770.
- Beamson G., Briggs D.**, 1992, *High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database*, Wiley, 306 p.
- Bell G., Bogart L.K., Southern P., Olivo M., Pankhurst Q.A., Parkin I.P.**, 2017, « Enhancing the Magnetic Heating Capacity of Iron Oxide Nanoparticles through Their Postproduction Incorporation into Iron Oxide–Gold Nanocomposites », *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, 18, p. 2386-2395.
- Bissen M., Frimmel F.H.**, 2003, « Arsenic — a Review. Part II: Oxidation of Arsenic and its Removal in Water Treatment », *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 31, 2, p. 97-107.
- Borch T., Fendorf S.**, 2007, « Chapter 12 Phosphate Interactions with Iron (Hydr)oxides: Mineralization Pathways and Phosphorus Retention upon Bioreduction », dans Barnett M.O., Kent D.B. (éd.), *Developments in Earth and Environmental Sciences*, Elsevier (Adsorption of Metals by Geomedia II: Variables, Mechanisms, and Model Applications), p. 321-348.
- Bowell R., Alpers C., Jamieson H., Nordstrom K., Majzlan J.**, 2014, *Arsenic: Environmental Geochemistry, Mineralogy, and Microbiology*, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 668 p.
- Callister W.D., Rethwisch D.G.**, 2013, *Materials Science and Engineering: An Introduction, 9th Edition: Ninth Edition*, John Wiley and Sons, Incorporated, 990 p.
- Cazes J.**, 2004, *Analytical Instrumentation Handbook*, CRC Press, 1066 p.
- Chang P.R., Yu J., Ma X., Anderson D.P.**, 2011, « Polysaccharides as stabilizers for the synthesis of magnetic nanoparticles », *Carbohydrate Polymers*, 83, 2, p. 640-644.
- Chiban M., Zerbet M., Carja G., Sinan F.**, 2012, « Application of low-cost adsorbents for arsenic removal: A review », *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 4, 5, p. 91-102.
- Choong T.S.Y., Chuah T.G., Robiah Y., Gregory Koay F.L., Azni I.**, 2007, « Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview », *Desalination*, 217, 1, p. 139-166.
- Chowdhury S.R., Yanful E.K.**, 2011, « Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on magnetite nanoparticles », *Water and Environment Journal*, 25, 3, p. 429-437.

Chowdhury S.R., Yanful E.K., Pratt A.R., 2011, « Arsenic removal from aqueous solutions by mixed magnetite–maghemite nanoparticles », *Environmental Earth Sciences*, 64, 2, p. 411-423.

Cornell R.M., Schwertmann U., 2006, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, John Wiley & Sons, 707 p.

Csuros M., Csuros C., 2016, *Environmental Sampling and Analysis for Metals*, CRC Press, 405 p.

Culita D.C., Marinescu G., Patron L., Carp O., Cizmas C.B., Diamandescu L., 2008, « Superparamagnetic nanomagnetites modified with histidine and tyrosine », *Materials Chemistry and Physics*, 111, 2–3, p. 381-385.

Dambies D.L., 2005, « Existing and Prospective Sorption Technologies for the Removal of Arsenic in Water », *Separation Science and Technology*, 39, 3, p. 603-627.

Daou T.J., Begin-Colin S., Grenèche J.M., Thomas F., Derory A., Bernhardt P., Legaré P., Pourroy G., 2007, « Phosphate Adsorption Properties of Magnetite-Based Nanoparticles », *Chemistry of Materials*, 19, 18, p. 4494-4505.

Daou T.J., Pourroy G., Bégin-Colin S., Grenèche J.M., Ulhaq-Bouillet C., Legaré P., Bernhardt P., Leuvrey C., Rogez G., 2006, « Hydrothermal Synthesis of Monodisperse Magnetite Nanoparticles », *Chemistry of Materials*, 18, 18, p. 4399-4404.

David I., Welch A.J.E., 1956, « The oxidation of magnetite and related spinels. Constitution of gamma ferric oxide », 52, 0, p. 1642-1650.

Dézi I., Fetzler Cs., Gombkötő Á., Szűcs I., Gubicza J., Ungár T., 2008, « Phase transition in nanomagnetite », *Journal of Applied Physics*, 103, 10, p. 104312.

Dickson D.P.E., Berry F.J., 2005, *Mössbauer Spectroscopy*, Cambridge University Press, 288 p.

Dixit S., Hering J.G., 2003, « Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility », *Environmental Science & Technology*, 37, 18, p. 4182-4189.

Doriguetto A.C., Fernandes N.G., Persiano A.I.C., Filho E.N., Grenèche J.M., Fabris J.D., 2003, « Characterization of a natural magnetite », *Physics and Chemistry of Minerals*, 30, 5, p. 249-255.

Dormann J.L., D’Orazio F., Lucari F., Tronc E., Prené P., Jolivet J.P., Fiorani D., Cherkaoui R., Noguès M., 1996, « Thermal variation of the relaxation time of the magnetic moment of γ -Fe₂O₃ nanoparticles with interparticle interactions of various strengths », *Physical Review B*, 53, 21, p. 14291-14297.

Dormann J.L., Fiorani D., Tronc E., 1997, « Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems », dans *Advances in Chemical Physics*, John Wiley & Sons, Ltd, p. 283-494.

Eliasson A.-C., 2004, *Starch in Food: Structure, Function and Applications*, CRC Press, 628 p.

Faivre D., 2016, *Iron Oxides: From Nature to Applications*, John Wiley & Sons, 1068 p.

Febrianto J., Kosasih A.N., Sunarso J., Ju Y.-H., Indraswati N., Ismadji S., 2009, « Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies », *Journal of Hazardous Materials*, 162, 2, p. 616-645.

Ferguson J.F., Gavis J., 1972, « A review of the arsenic cycle in natural waters », *Water Research*, 6, 11, p. 1259-1274.

Flora S.J.S., 2014, *Handbook of Arsenic Toxicology*, Academic Press, 752 p.

Freundlich H.M.F., 1906, « Over the Adsorption in Solution », *The Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-471.

Frey N.A., Peng S., Cheng K., Sun S., 2009, « Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage », *Chemical Society Reviews*, 38, 9, p. 2532-2542.

Gao Y., Mucci A., 2001, « Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 14, p. 2361-2378.

Gendy A.A.E., Barandiaran J.M., Hadimani R.L., 2018, *Magnetic Nanostructured Materials: From Lab to Fab*, Elsevier, 394 p.

Giménez J., Martínez M., Pablo J. de, Rovira M., Duro L., 2007, « Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite », *Journal of Hazardous Materials*, 141, 3, p. 575-580.

Gnanaprakash G., Mahadevan S., Jayakumar T., Kalyanasundaram P., Philip J., Raj B., 2007, « Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles », *Materials Chemistry and Physics*, 103, 1, p. 168-175.

Gnanaprakash G., Philip J., Jayakumar T., Raj B., 2007, « Effect of Digestion Time and Alkali Addition Rate on Physical Properties of Magnetite Nanoparticles », *The Journal of Physical Chemistry B*, 111, 28, p. 7978-7986.

Goel P.K., 2006, *Water Pollution: Causes, Effects and Control*, New Age International, 19 p.

Gong Y., Wang L., Liu J., Tang J., Zhao D., 2016, « Removal of aqueous perfluorooctanoic acid (PFOA) using starch-stabilized magnetite nanoparticles », *Science of The Total Environment*, 562, p. 191-200.

Goodfellow B.J., Wilson R.H., 1990, « A fourier transform IR study of the gelation of amylose and amylopectin », *Biopolymers*, 30, 13-14, p. 1183-1189.

Greenwood N.N., 1971, *Mössbauer Spectroscopy*, Springer Science & Business Media, 668 p.

Gribanov N.M., Bibik E.E., Buzunov O.V., Naumov V.N., 1990, « Physico-chemical regularities of obtaining highly dispersed magnetite by the method of chemical condensation », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 85, 1, p. 7-10.

Gupta A.K., Gupta M., 2005, « Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications », *Biomaterials*, 26, 18, p. 3995-4021.

Gupta D.K., Chatterjee S., 2017, *Arsenic Contamination in the Environment: The Issues and Solutions*, Springer, 225 p.

Gütlich P., Bill E., Trautwein A.X., 2010, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications*, Springer Science & Business Media, 581 p.

Hargrove R.S., Kündig W., 1970, « Mössbauer measurements of magnetite below the Verwey transition », *Solid State Communications*, 8, 5, p. 303-308.

Harper T.R., Kingham N.W., 1992, « Removal of Arsenic from Wastewater Using Chemical Precipitation Methods », *Water Environment Research*, 64, 3, p. 200-203.

Hassan M.M., 2018, *Arsenic in Groundwater: Poisoning and Risk Assessment*, CRC Press, 379 p.

Henke K., 2009, *Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment*, John Wiley & Sons, 590 p.

Herojit Singh L., Panda A., Govindaraj R., Mythili R., Amarendra G., 2018, « Implications of linear correlation between hyperfine parameters in iron oxide nanoparticles », *Materials Chemistry and Physics*, 214, p. 440-448.

Ho Y.S., McKay G., 1999, « Pseudo-second order model for sorption processes », *Process Biochemistry*, 34, 5, p. 451-465.

Hughes M.F., 2002, « Arsenic toxicity and potential mechanisms of action », *Toxicology Letters*, 133, 1, p. 1-16.

Hunter R.J., 2013, *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Academic Press, 399 p.

Husnain S.M., Um W., Woojin-Lee, Chang Y.-S., 2018, « Magnetite-based adsorbents for sequestration of radionuclides: a review », *RSC Advances*, 8, 5, p. 2521-2540.

Jain C.K., Ali I., 2000, « Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques », *Water Research*, 34, 17, p. 4304-4312.

Janusz W., 2015, « Oxide–Solution Interfaces: Electrical Double Layer », *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*.

Johansson L.-S., Campbell J.M., Koljonen K., Stenius P., 1999, « Evaluation of surface lignin on cellulose fibers with XPS », *Applied Surface Science*, 144-145, p. 92-95.

Josephson B.D., 1960, « Temperature-Dependent Shift of γ Rays Emitted by a Solid », *Physical Review Letters*, 4, 7, p. 341-342.

Jr C.P.P., Owens F.J., 2003, *Introduction to Nanotechnology*, John Wiley & Sons, 408 p.

K. Lagarec, Rancourt D.G., 1998, « Recoil - Mössbauer Spectral Analysis Software for Windows, version 1.02 »,.

Kang B.K., Lim B.S., Yoon Y., Kwag S.H., Park W.K., Song Y.H., Yang W.S., Ahn Y.-T., Kang J.-W., Yoon D.H., 2017, « Efficient removal of arsenic by strategically designed and layer-by-layer assembled PS@rGO@GO@Fe₃O₄ composites », *Journal of Environmental Management*, 201, Supplement C, p. 286-293.

Keiser J.T., 1982, « The Electrochemical Reduction of Rust Films on Weathering Steel Surfaces », *Journal of The Electrochemical Society*, 129, 12, p. 2686.

Khalafalla S., Reimers G., 1980, « Preparation of dilution-stable aqueous magnetic fluids », *IEEE Transactions on Magnetics*, 16, 2, p. 178-183.

Kim D.H., Lee S.H., Im K.H., Kim K.N., Kim K.M., Shim I.B., Lee M.H., Lee Y.-K., 2006, « Surface-modified magnetite nanoparticles for hyperthermia: Preparation, characterization, and cytotoxicity studies », *Current Applied Physics*, 6, Supplement 1, p. e242-e246.

Kim D.K., Mikhaylova M., Wang F.H., Kehr J., Bjelke B., Zhang Y., Tsakalacos T., Muhammed M., 2003, « Starch-Coated Superparamagnetic Nanoparticles as MR Contrast Agents », *Chemistry of Materials*, 15, 23, p. 4343-4351.

Kirschvink J.L., Jones D.S., MacFadden B.J., 2013, *Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organisms: A New Biomagnetism*, Springer Science & Business Media, 679 p.

Klekotka U., Wińska E., Satula D., Kalska-Szostko B., 2018, « Mössbauer Studies of Surface Modified Magnetite Particles », *Acta Physica Polonica A*, 134, p. 1003-1006.

Koo K.N., Ismail A.F., Othman M.H.D., Bidin N., Rahman M.A., 2019, « Preparation and characterization of superparamagnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles: A short review », *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 15, 1, p. 23-31.

Kosmulski M., 2016, « Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50years after Parks' review », *Advances in Colloid and Interface Science*, 238, p. 1-61.

Lacheisserie É.D.T. de, 2012, *Magnétisme*, EDP Sciences, 498 p.

Lagergren S., 1898, « Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe », *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, p. 1-39.

Lajunen L., 2007, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, Royal Society of Chemistry, 256 p.

Lartigue L., 2010, *Synthesis and characterization of iron based nanoparticles*, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II.

Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Vander Elst L., Muller R.N., 2008, « Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications », *Chemical Reviews*, 108, 6, p. 2064-2110.

Li T., Deng Y., Song X., Jin Z., Zhang Y., 2003, « The Formation of Magnetite Nanoparticle in Ordered System of the Soybean Lecithin », *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 24, 7, p. 957-960.

Liang Q., Zhao D., Qian T., Freeland K., Feng Y., 2012, « Effects of Stabilizers and Water Chemistry on Arsenate Sorption by Polysaccharide-Stabilized Magnetite Nanoparticles », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 5, p. 2407-2418.

Linh P.H., Phuc N.X., Hong L.V., Uyen L.L., Chien N.V., Nam P.H., Quy N.T., Nhung H.T.M., Phong P.T., Lee I.-J., 2018, « Dextran coated magnetite high susceptibility nanoparticles for hyperthermia applications », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 460, p. 128-136.

Liu Q., Charlet G., Yelle S., Arul J., 2002, « Phase transition in potato starch–water system I. Starch gelatinization at high moisture level », *Food Research International*, 35, 4, p. 397-407.

Lu A.-H., Salabas E.L., Schüth F., 2007, « Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application », *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 8, p. 1222-1244.

Luengo Y., Morales M.P., Gutiérrez L., Veintemillas-Verdaguer S., 2016, « Counterion and solvent effects on the size of magnetite nanocrystals obtained by oxidative precipitation », 4, 40, p. 9482-9488.

Manning B.A., Goldberg S., 1996, « Modeling Competitive Adsorption of Arsenate with Phosphate and Molybdate on Oxide Minerals », *Soil Science Society of America Journal*, 60, 1, p. 121-131.

Mascolo M.C., Pei Y., Ring T.A., 2013, « Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases », *Materials*, 6, 12, p. 5549-5567.

Massart R., 1981, « Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media », *IEEE Transactions on Magnetism*, 17, 2, p. 1247-1248.

Medvedeva I., Bakhteeva Yu., Zhakov S., Revvo A., Byzov I., Uimin M., Yermakov A., Mysik A., 2013, « Sedimentation and aggregation of magnetite nanoparticles in water by a gradient magnetic field », *Journal of Nanoparticle Research*, 15, 11, p. 2054.

Mohan D., Pittman C.U., 2007, « Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review », *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1, p. 1-53.

Mørup S., Topsøe H., Lipka J., 1976, « Modified theory for mössbauer spectra of superparamagnetic particles: application to Fe₃O₄ », *Journal de Physique Colloques*, 37, C6, p. C6-287-C6-290.

Mørup S., 1990, « Mössbauer effect in small particles », *Hyperfine Interactions*, 60, 1, p. 959-973.

Mørup S., Frandsen C., Hansen M.F., 2010, « Magnetic properties of nanoparticles », *Oxford Handbook of Nanoscience and Technology*.

Mos Y.M., Zorzano K.B., Buisman C.J.N., Weijma J., 2018, « Magnetite synthesis from ferrous iron solution at pH 6.8 in a continuous stirred tank reactor », *Water Science and Technology*, 77, 7, p. 1870-1878.

Mössbauer R.L., 1962, « Recoilless Nuclear Resonance Absorption of Gamma Radiation: A new principle yields gamma lines of extreme narrowness for measurements of unprecedented accuracy », *Science*, 137, 3532, p. 731-738.

Muthukumar T., Philip J., 2016, « Effect of phosphate and oleic acid capping on structure, magnetic properties and thermal stability of iron oxide nanoparticles », *Journal of Alloys and Compounds*, 689, p. 959-968.

Néel L., 1949, « Theorie du trainage magnetique des ferromagnetiques en grains fins avec applications aux terres cuites », *Ann. Geophys.*, 5, p. 99-136.

Nicomel N.R., Leus K., Folens K., Van Der Voort P., Du Laing G., 2016, « Technologies for Arsenic Removal from Water: Current Status and Future Perspectives », *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13, 1, p. 62.

Okoli C.P., Ofomaja A.E., 2018, « Degree of time dependency of kinetic coefficient as a function of adsorbate concentration; new insights from

adsorption of tetracycline onto monodispersed starch-stabilized magnetic nanocomposite », *Journal of Environmental Management*, 218, p. 139-147.

Ona-Nguema G., Morin G., Wang Y., Menguy N., Juillot F., Olivi L., Aquilanti G., Abdelmoula M., Ruby C., Bargar J.R., Guyot F., Calas G., Brown G.E., 2009, « Arsenite sequestration at the surface of nano-Fe(OH)₂, ferrous-carbonate hydroxide, and green-rust after bioreduction of arsenic-sorbed lepidocrocite by *Shewanella putrefaciens* », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 5, p. 1359-1381.

Pal P., 2015, *Groundwater Arsenic Remediation: Treatment Technology and Scale UP*, Butterworth-Heinemann, 329 p.

Paraschiv C., Tudose M., 2010, « Green synthetic strategies of oxide materials: polysaccharides-assisted synthesis », *Rev Roum Chim*, 55, p. 1017–1026.

Parfitt R.L., Smart R.S.C., 1978, « The Mechanism of Sulfate Adsorption on Iron Oxides 1 », *Soil Science Society of America Journal*, 42, 1, p. 48-50.

Park S.-J., Seo M.-K., 2011, « Chapter 1 - Intermolecular Force », dans Park S.-J., Seo M.-K. (éd.), *Interface Science and Technology*, Elsevier (Interface Science and Composites), p. 1-57.

Parsons J.G., Lopez M.L., Peralta-Videa J.R., Gardea-Torresdey J.L., 2009, « Determination of arsenic(III) and arsenic(V) binding to microwave assisted hydrothermal synthetically prepared Fe₃O₄, Mn₃O₄, and MnFe₂O₄ nanoadsorbents », *Microchemical Journal*, 91, 1, p. 100-106.

Paul T., Chatterjee S., Bandyopadhyay A., Chattopadhyay D., Basu S., Sarkar K., 2015, « A Simple One Pot Purification of Bacterial Amylase From Fermented Broth Based on Affinity Toward Starch-Functionalized Magnetic Nanoparticle », *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, 45, 6, p. 501-514.

Perversi G., Cumby J., Pachoud E., Wright J.P., Attfield J.P., 2016, « The Verwey structure of a natural magnetite », *52*, 27, p. 4864-4867.

Poling G.W., 1969, « Infrared Reflection Studies of the Oxidation of Copper and Iron », *Journal of The Electrochemical Society*, 116, 7, p. 958-963.

Polyakov A.Y., Goldt A.E., Sorkina T.A., Perminova I.V., Pankratov D.A., Goodilin E.A., Tretyakov Y.D., 2012, « Constrained growth of anisotropic magnetic δ-FeOOH nanoparticles in the presence of humic substances », *CrystEngComm*, 14, 23, p. 8097-8102.

Rancourt D.G., Ping J.Y., 1991, « Voigt-based methods for arbitrary-shape static hyperfine parameter distributions in Mössbauer spectroscopy », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 58, 1, p. 85-97.

Rancourt D.G., 1998, « Mössbauer spectroscopy in clay science », *Hyperfine Interactions*, 117, 1, p. 3-38.

Rankin D.W.H., Mitzel N., Morrison C., 2013, *Structural Methods in Molecular Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, 442 p.

Ratnaike R.N., 2003, « Acute and chronic arsenic toxicity », *Postgraduate Medical Journal*, 79, 933, p. 391-396.

Ravenscroft P., Brammer H., Richards K., 2011, *Arsenic Pollution: A Global Synthesis*, John Wiley & Sons, 626 p.

Roca A.G., Marco J.F., Morales M. del P., Serna C.J., 2007, « Effect of Nature and Particle Size on Properties of Uniform Magnetite and Maghemite Nanoparticles », *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 50, p. 18577-18584.

Roth H.-C., Schwaminger S.P., Schindler M., Wagner F.E., Berensmeier S., 2015, « Influencing factors in the CO-precipitation process of superparamagnetic iron oxide nano particles: A model based study », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 377, p. 81-89.

Rümenapp C., Wagner F.E., Gleich B., 2015, « Monitoring of the aging of magnetic nanoparticles using Mössbauer spectroscopy », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 380, p. 241-245.

Sadegh H., Ali G.A.M., Gupta V.K., Makhlof A.S.H., Shahryari-ghoshekandi R., Nadagouda M.N., Sillanpää M., Megiel E., 2017, « The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment », *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 7, 1, p. 1-14.

Saiz J., Bringas E., Ortiz I., 2014, « Functionalized magnetic nanoparticles as new adsorption materials for arsenic removal from polluted waters », *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89, 6, p. 909-918.

Schulz M.J., Shanov V.N., Yun Y., 2009, *Nanomedicine Design of Particles, Sensors, Motors, Implants, Robots, and Devices*, Artech House, 549 p.

Schwertmann U., Cornell R.M., 2008, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, John Wiley & Sons, 210 p.

Sharma S.K., 2014, *Heavy Metals In Water: Presence, Removal and Safety*, Royal Society of Chemistry, 382 p.

Shipley H.J., Yean S., Kan A.T., Tomson M.B., 2009, « Adsorption of arsenic to magnetite nanoparticles: Effect of particle concentration, pH, ionic strength, and temperature », *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28, 3, p. 509-515.

Si S., Kotal A., Mandal T.K., Giri S., Nakamura H., Kohara T., 2004, « Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles in the Presence of Polyelectrolytes », *Chemistry of Materials*, 16, 18, p. 3489-3496.

Silva V. a. J., Andrade P.L., Bustamante A., Valladares L. de los S., Mejia M., Souza I.A., Cavalcanti K.P.S., Silva M.P.C., Aguiar J.A., 2014, « Magnetic and

Mössbauer studies of fucan-coated magnetite nanoparticles for application on antitumoral activity », *Hyperfine Interactions*, 224, 1-3, p. 227-238.

Silva V.A.J., Andrade P.L., Silva M.P.C., Bustamante D. A., De Los Santos Valladares L., Albino Aguiar J., 2013, « Synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanoparticles coated with fucan polysaccharides », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 343, p. 138-143.

Singh P.N., Tiwary D., Sinha I., 2016, « Starch-functionalized magnetite nanoparticles for hexavalent chromium removal from aqueous solutions », *Desalination and Water Treatment*, 57, 27, p. 12608-12619.

Soest J.J.G. van, Tournois H., Wit D. de, Vliegthart J.F.G., 1995, « Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-transform IR spectroscopy », *Carbohydrate Research*, 279, p. 201-214.

Sousa M.E. de, Fernández van Raap M.B., Rivas P.C., Mendoza Zélis P., Girardin P., Pasquevich G.A., Alessandrini J.L., Muraca D., Sánchez F.H., 2013, « Stability and Relaxation Mechanisms of Citric Acid Coated Magnetite Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia », *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, 10, p. 5436-5445.

Srivastava C.M., Shringi S.N., Babu M.V., 1981, « Mössbauer study of the low-temperature phase of magnetite », *physica status solidi (a)*, 65, 2, p. 731-735.

States J.C., 2015, *Arsenic: Exposure Sources, Health Risks, and Mechanisms of Toxicity*, John Wiley & Sons, 585 p.

Stefanita C.-G., 2008, *From Bulk to Nano: The Many Sides of Magnetism*, Springer Science & Business Media, 188 p.

Su C., 2017, « Environmental implications and applications of engineered nanoscale magnetite and its hybrid nanocomposites: A review of recent literature », *Journal of Hazardous Materials*, 322, p. 48-84.

Sugimoto T., Matijević E., 1980, « Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels », *Journal of Colloid and Interface Science*, 74, 1, p. 227-243.

Tchounwou P.B., Yedjou C.G., Patlolla A.K., Sutton D.J., 2012, « Heavy Metal Toxicity and the Environment », dans Luch A. (éd.), *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology: Volume 3: Environmental Toxicology*, Basel, Springer (Experientia Supplementum), p. 133-164.

Thanh N.T., 2012, *Magnetic Nanoparticles: From Fabrication to Clinical Applications*, CRC Press, 613 p.

Tronc E., Prene P., Jolivet J.P., Orazio F. d', Lucari F., Fiorani D., Godinho M., Cherkaoui R., Nogues M., Dormann J.L., 1995, « Magnetic behaviour of γ -Fe₂O₃

nanoparticles by mössbauer spectroscopy and magnetic measurements », *Hyperfine Interactions*, 95, 1, p. 129-148.

Vandenbergh R.E., Barrero C.A., Costa G.M. da, San E.V., Grave E.D., 2000, « Mössbauer characterization of iron oxides and (oxy)hydroxides: the present state of the art », *Hyperfine Interactions*, 126, 1-4, p. 247-259.

Verwey E.J.W., Haayman P.W., 1941, « Electronic conductivity and transition point of magnetite (“Fe₃O₄”) », *Physica*, 8, 9, p. 979-987.

Visinescu D., Tirsoaga A., Patrinoiu G., Tudose M., Paraschiv C., Ianculescu A., Carp O., 2010, « Green synthetic strategies of oxide materials: polysaccharides-assisted synthesis », *Rev. Roum. Chim*, 55, 11-12, p. 1017–1026.

Wang D., Astruc D., 2014, « Fast-Growing Field of Magnetically Recyclable Nanocatalysts », *Chemical Reviews*, 114, 14, p. 6949-6985.

Wang P., 2016, *Rational Design of Next-generation Nanomaterials and Nanodevices for Water Applications*, IWA Publishing, 156 p.

Welch A.H., Westjohn D.B., Helsel D.R., Wanty R.B., 2000, « Arsenic in Ground Water of the United States: Occurrence and Geochemistry », *Groundwater*, 38, 4, p. 589-604.

WHO, 1958, *International Standards for Drinking-water*, 1^{re} édition, Genève.

WHO, 1963, *International Standards for Drinking-water*, 2^e édition, Genève.

WHO, 1993, *Guidelines for drinking-water quality. Vol. 1 - Recommendations*, 2^e édition, Genève.

Wooding A., Kilner M., Lambrick D.B., 1991, « Studies of the double surfactant layer stabilization of water-based magnetic fluids », *Journal of Colloid and Interface Science*, 144, 1, p. 236-242.

Xue Q., Ran Y., Tan Y., Peacock C.L., Du H., 2019, « Arsenite and arsenate binding to ferrihydrite organo-mineral coprecipitate: Implications for arsenic mobility and fate in natural environments », *Chemosphere*, 224, p. 103-110.

Yadav C., Saini A., Maji P.K., 2017, « Energy efficient facile extraction process of cellulose nanofibres and their dimensional characterization using light scattering techniques », *Carbohydrate Polymers*, 165, p. 276-284.

Yu X., Kang D., Hu Y., Tong S., Ge M., Cao C., Song W., 2014, « One-pot synthesis of porous magnetic cellulose beads for the removal of metal ions », *RSC Advances*, 4, 59, p. 31362-31369.

Zegeye A., Abdelmoula M., Usman M., Hanna K., Ruby C., 2011, « In situ monitoring of lepidocrocite bioreduction and magnetite formation by reflection Mössbauer spectroscopy », *American Mineralogist*, 96, 8-9, p. 1410-1413.

Zhang C., Wängler B., Morgenstern B., Zentgraf H., Eisenhut M., Untenecker H., Krüger R., Huss R., Seliger C., Semmler W., Kiessling F., 2007, « Silica- and Alkoxysilane-Coated Ultrasmall Superparamagnetic Iron Oxide Particles: A Promising Tool To Label Cells for Magnetic Resonance Imaging », *Langmuir*, 23, 3, p. 1427-1434.

2018, « Dans l'Aude, la vallée de l'Orbiel minée par une pollution à l'arsenic », *Le Monde.fr*, 5 décembre 2018.

COUPLAGE PLASMA INDUIT PAR HAUTE FREQUENCE – SPECTROMETRIE OPTIQUE (ICP-OES)

L'ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) ou ICP-AES (Atomic Emission Spectrometry) est une technique destinée à la réalisation d'analyses multi-éléments par spectrométrie d'émission atomique. Elle est utilisée dans l'analyse de routine de plus de 70 éléments différents. Les points forts de l'ICP-OES sont sa vitesse d'acquisition des données, sa plage dynamique étendue, ses limites de détection faibles et ses effets d'interférence relativement faibles (Cazes, 2004).

A1.1 Principe

L'ICP-OES est basée sur la mesure de l'intensité de la lumière émise par les éléments d'un échantillon introduit dans une torche plasma (on analyse souvent des solutions dans lequel l'échantillon initialement solide a préalablement été dissout). La température élevée du plasma fournit de l'énergie pour vaporiser le solvant, dissocier les molécules et exciter les atomes et ions formés de leurs états fondamentaux vers des niveaux d'énergie supérieurs. Le retour des électrons vers des niveaux d'énergies plus bas s'accompagne de l'émission de photons de longueurs d'onde caractéristiques des éléments qui constituent l'échantillon. L'intensité de la lumière émise pour chaque longueur d'onde est proportionnelle au nombre d'atomes de l'élément émetteur dans le plasma et donc à sa concentration dans la solution analysée.

A1.2 Instrumentation

L'ICP-OES est constitué de deux unités principales :

- Le générateur de signaux
- Le processeur de signaux

Le générateur de signaux comprend le système d'introduction de l'échantillon et l'alimentation de la torche plasma tandis que le processeur de signaux comprend l'optique et son électronique ainsi que l'unité d'acquisition de données.

Les principaux composants d'un instrument ICP-OES sont illustrés sur la figure A1.1.

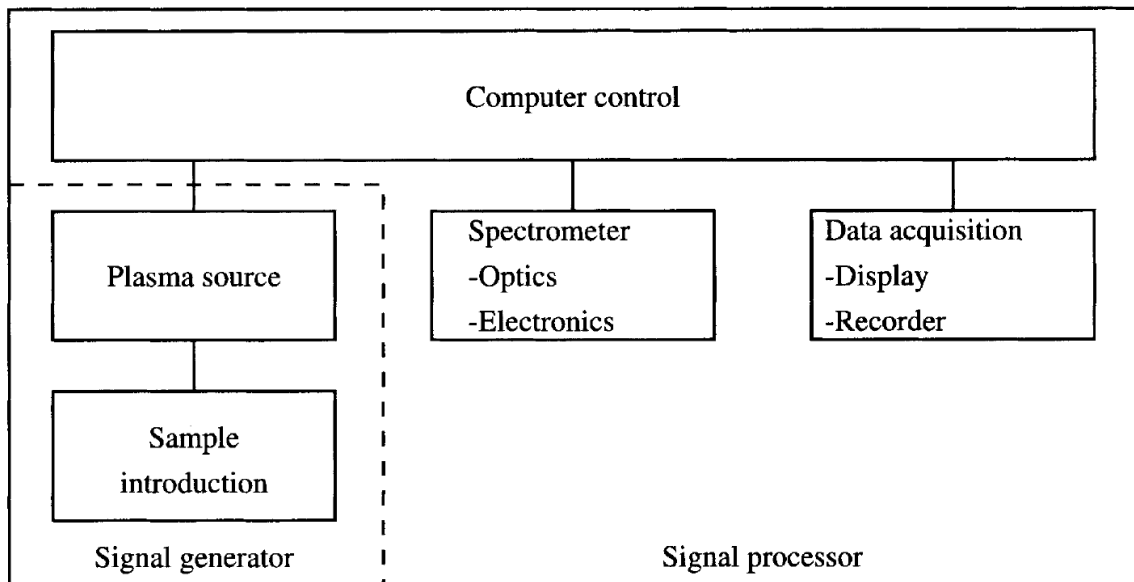


Figure A1.1 : Principaux composants d'un instrument ICP-OES (Lajunen, 2007)

La solution à analyser est introduite dans un nébuliseur à l'aide d'une pompe péristaltique. Le liquide y est alors converti en aérosol en utilisant un flux d'argon à haute vitesse. L'aérosol passe à travers la chambre de nébulisation dont le rôle est d'éliminer les gouttelettes de taille supérieure à 10 μm qui constituent les 95-99% de l'échantillon. Les 1-5% restant sont transportés par l'argon vers la torche à plasma où ils sont vaporisés, atomisés et/ou ionisés. La température très élevée du plasma (6000-8000K) conduit à l'excitation des atomes et des ions de la plupart des éléments qui en se désexcitant émettent de la lumière. Le rayonnement émis est ensuite recueilli par une optique de mise au point (lentille convexe ou miroir concave) et est focalisé sur la fente d'entrée d'un spectromètre constitué d'un système dispersif qui isole une ou plusieurs fenêtres spectrales. *In fine* le détecteur transforme l'intensité lumineuse obtenue en signal électrique qui est converti en signal numérique avant d'être enregistré sur un ordinateur.

Il est à noter que l'entraînement d'air et de solvant dans le plasma rend la détermination de H, N, O et C extrêmement difficile, voire impossible. Les halogènes ne peuvent généralement pas non plus être déterminés à l'état de traces en raison de leur énergie d'excitation élevée.

A1.3 Mise en œuvre expérimentale

A1.3.1 Appareillage utilisé

L'ICP-OES utilisé dans cette étude est le modèle Ultima de chez Horiba Jobin Yvon. Sa limite de détection pour l'élément arsenic est de $50 \mu\text{g L}^{-1}$.

A1.3.2 Préparation d'échantillons

L'analyse d'échantillons liquides requiert l'acidification des solutions (généralement réalisée avec de l'acide nitrique (HNO_3)) pour stabiliser les éléments d'intérêt et éviter leur adsorption sur les parois des flacons. Parfois des filtrations sont nécessaires pour éliminer les matières en suspension afin d'éviter le colmatage du nébuliseur. Les solutions de concentration supérieures à 100 mg L^{-1} en arsenic sont diluées.

A1.3.3 Sélection de raies d'émission

Le domaine de longueur d'onde couvert par l'Ultima s'étend de 160 à 800 nm. Pour un élément donné, plusieurs raies d'émission peuvent être utilisées à des fins d'identification et de quantification mais pour avoir une meilleure précision, les raies doivent être suffisamment sensibles, c'est-à-dire, les intensités correspondant aux concentrations faibles doivent être élevées et les raies doivent être aussi exemptes d'interférences (superposition de raies avec celles d'autres éléments). Pour l'arsenic les longueurs d'onde recommandées sont 189,04 et 193,70 nm (Csuros et Csuros, 2016).

A1.3.4 Courbe d'étalonnage

Des informations quantitatives, c'est-à-dire les concentrations des éléments d'intérêt dans l'échantillon, peuvent être obtenues en établissant des courbes d'étalonnage. Des solutions étalons avec des concentrations connues sont introduites dans l'appareil et les intensités des émissions caractéristiques de

chaque élément sont mesurées. Ces intensités peuvent être ensuite tracées en fonction des concentrations des étalons pour obtenir une ou plusieurs courbes d'étalonnage pour chaque élément. Des régressions linéaires sont effectuées sur les points expérimentaux pour la détermination des concentrations des éléments d'intérêt de n'importe quel échantillon. Des exemples de courbes d'étalonnage pour le dosage de l'arsenic en solution obtenues avec le spectromètre Ultima sont présentés sur la figure A1.2.

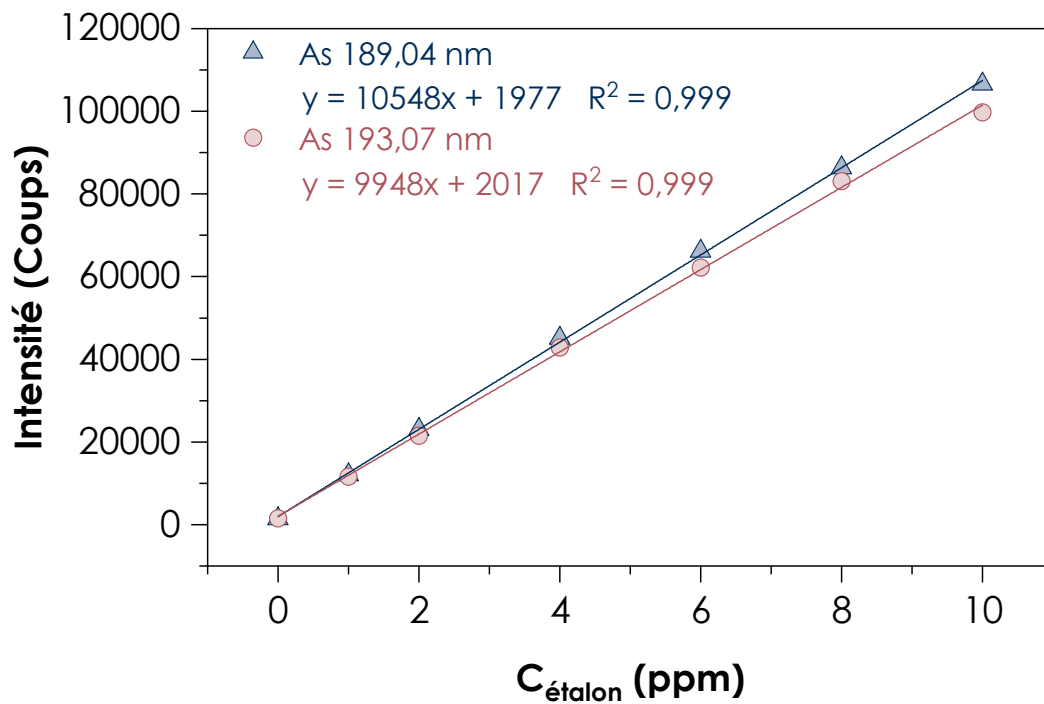


Figure A1.2 : Courbes d'étalonnage pour le dosage de l'arsenic en solution établies pour deux longueurs d'onde (189,04 et 193,70 nm)

Synthèse, propriétés physicochimiques et réactivité vis-à-vis de l'arsenic (III) et (V) de nanoparticules de magnétite fonctionnalisées par de l'amidon

Résumé

Ce travail de thèse a porté sur la synthèse de nanoparticules de magnétite Fe_3O_4 fonctionnalisées par de l'amidon avec comme objectif final une application dans l'élimination de l'arsenic (III) et (V) dans les eaux. Deux méthodes de synthèse « one pot » ont été appliquées et l'influence du rapport massique $R = m_{\text{amidon}}/m_{\text{fer}}$ sur les propriétés physicochimiques et la réactivité de la magnétite a été systématiquement étudiée. La première méthode de synthèse repose sur l'oxydation partielle du fer (II) suivi de la coprécipitation du fer (II) et du fer (III) et la deuxième méthode, sur la coprécipitation directe du fer (II) et fer (III). La synthèse de la magnétite et la fonctionnalisation par l'amidon ont été effectuées au cours d'une seule et même étape. Les résultats des analyses combinant MET, DRX, spectroscopies Raman, FTIR, XPS et Mössbauer ont permis de mettre en évidence des différences de propriétés microstructurales, structurales et magnétiques de la magnétite selon le mode de synthèse utilisé. Pour la première méthode de synthèse, le rapport R influe sur la taille des cristallites de la magnétite qui varie de ~ 70 à 10 nm entre $R = 0$ et 10 tandis que la diminution de taille est moins importante en utilisant la seconde méthode (de ~ 13 et 9 nm) pour les mêmes valeurs de R. La diminution de taille se manifeste en particulier sur les propriétés magnétiques de la magnétite avec l'apparition du phénomène de superparamagnétisme mis en évidence par spectrométrie Mössbauer. La réactivité de la magnétite vis-à-vis de l'arsenic (III) et (V) a été étudiée en évaluant l'influence de paramètres tels que la dose d'adsorbant, le temps de contact, la concentration en arsenic à l'équilibre, le pH et la présence d'ions compétiteurs. Les magnétites fonctionnalisées ont des capacités d'adsorption supérieures à celle de la magnétite nue quel que soit le mode de synthèse utilisé. La diminution de la taille des cristallites et la dispersion des nanoparticules en présence d'amidon expliquent ces résultats.

Mots-clés : magnétite ; amidon ; nanoparticules ; arsenic ; adsorption ; superparamagnétisme ; spectrométrie Mössbauer

Synthesis, physicochemical properties and reactivity towards arsenic (III) and (V) of starch-functionalized magnetite nanoparticles

Abstract

This thesis work focused on the synthesis of starch-functionalized magnetite Fe_3O_4 nanoparticles with the final objective of arsenic (III) and (V) removal in waters. Two "one pot" synthesis methods were applied and the influence of the mass ratio $R = m_{\text{starch}}/m_{\text{iron}}$ on the physicochemical properties and reactivity of magnetite was systematically studied. The first synthesis method is based on partial oxidation of iron (II) followed by co-precipitation of iron (II) and iron (III) and the second method is based on direct co-precipitation of iron (II) and iron (III). Magnetite synthesis and starch functionalization were performed in a single step. The results of the analyses combining TEM, XRD, Raman, FTIR, XPS and Mössbauer spectroscopies showed differences in the microstructural, structural and magnetic properties of magnetite depending on the synthesis method used. For the first synthesis method, the ratio R influences the crystallite size of magnetite which varies from ~ 70 to 10 nm between $R = 0$ and 10 while the size decrease is less important using the second method (from ~ 13 to 9 nm) for the same R values. The size decrease clearly influences the magnetic properties of magnetite by inducing the appearance of the superparamagnetism phenomenon highlighted by Mössbauer spectroscopy. The reactivity of magnetite towards arsenic (III) and (V) was studied by evaluating the influence of parameters such as adsorbent dose, contact time, arsenic concentration at equilibrium, pH and presence of competing ions. Functionalized magnetite have shown higher adsorption capacities than bare magnetite regardless of the synthesis method used. The decrease in crystallite size and the dispersion of nanoparticles in the presence of starch explain these results.

Keywords : magnetite; starch; arsenic; ; nanoparticles; superparamagnetism; adsorption; Mössbauer spectroscopy