

Effets de la peptisation et de la neutralisation sur l'agencement des particules d'alumine.

Afin de modifier la porosité des matériaux nous nous sommes concentrés sur l'optimisation des paramètres post-synthèse sur des poudres de boehmite séchées à 100 °C et préalablement lavées de façon à ce que la conductivité soit inférieure à 0,03 S.m⁻¹. Deux lots d'environ 150 g de plaquettes et de bâtonnets ont été préparés (150 g de bâtonnets et 147 g de plaquettes). Ces lots ont été obtenus en mélangeant dans un flacon les poudre issues de plusieurs synthèses pendant 5 min afin d'obtenir un mélange homogène. Les propriétés texturales des plaquettes et des bâtonnets sont respectivement présentées dans le Tableau 37 et le Tableau 38. Les tailles de particules mesurées par microscopie (MET) sur le lot de plaquettes sont de 27 ± 7 nm de côté et 7 ± 1 nm d'épaisseur avec un angle obtus de 101° entre deux des côtés constituant les plaquettes. Les bâtonnets font quant à eux 87 ± 45 nm de long et 7 ± 1 nm de large. Il est à noter que la synthèse de plaquettes est très reproductible tant en termes de morphologie que d'agencement des particules (Chapitre matériels et méthodes) alors que les bâtonnets n'ont pas tendance à toujours s'empiler de la même manière (adsorption d'azote en Annexe 26 et Annexe 27).

Les poudres des deux lots sont mises en forme pour modifier l'agencement des particules et pour obtenir des objets de type extrudés par malaxage-extrusion. Par ailleurs des interactions électrostatiques, par apport de charges de surface, devraient permettre d'ajuster l'organisation inter-particulaire et donc le volume et le diamètre de pores⁶⁵. La mise en forme est réalisée grâce à un malaxeur bras en Z de marque Brabender (décrit dans le chapitre matériels et méthodes) qui nécessite l'utilisation de 30 g à 40 g de poudre de boehmite. Au vu de la quantité de poudre de boehmite dont nous disposons, 150 g de chaque morphologie, nous avons choisi de réaliser une étude préliminaire avec un mélangeur-disperseur, l'Ultra-turrax (décrit dans le chapitre matériels et méthodes). Il devrait permettre de simuler l'effet des différentes étapes de la mise en forme (peptisation et neutralisation) sur les propriétés texturales et l'agencement des particules. 4 g de poudre de boehmite sont suffisants pour un test avec l'Ultra-turrax .

Les différences majeures entre ces outils sont : le type d'agitation (Ultra-turrax : cisaillement rotor-stator, 11 000 tr.min⁻¹ et Brabender : deux bras en forme de Z tournant en sens inverse selon deux axes horizontaux, 25 à 50 tr.min⁻¹) et le rapport solide/liquide lors de

la réalisation des essais (0,1 pour l'Ultra-turrax – suspension ou gel et 0,9 pour le Brabender – pâte extrudable). Le passage par une étape d'extrusion pendant la mise en forme peut potentiellement altérer la porosité du matériau tout comme le rapport solide/liquide. De plus, il est habituellement observé sur des poudres de boehmite que l'ajout de charges de surface a un effet plus important sur l'état d'empilement du système étudié que le type d'agitation.

Dans cette partie, les tests réalisés sur l'outil Ultra-turrax ont pour but de comprendre comment les bâtonnets et les plaquettes de boehmite réagissent à différents traitements de surface, comme la peptisation acide ou basique et la neutralisation. A la suite de cette étude, des essais seront réalisés sur Brabender dans les conditions menant au plus fort volume poreux afin d'obtenir des supports catalytiques sous la forme d'extrudés cylindriques. Les matériaux obtenus à la suite des différentes expériences seront analysés par microscopie électronique à balayage (MEB) et par physisorption d'azote afin de caractériser leur état d'agencement et leurs propriétés texturales.

4.1 Indice de dispersibilité

L'étude de F. Karouia⁶³ montre une relation entre l'indice de dispersibilité (chapitre matériels et méthodes) et le comportement des particules suite à la peptisation. Nous avons donc voulu mesurer cet indice sur nos deux lots de particules. La mesure de cet indice a été faite selon la « méthode de Grangeon améliorée ». Elle implique le mélange de 30 g d'eau, de 3 g de boehmite sèche (prise en compte de la PAF) et de 4,412 g d'acide nitrique à 6,8 % avec un barreau aimanté (2 min) puis avec l'Ultra-turrax (5 min à 13000 tr.min⁻¹). Une centrifugation de 10 min à 6000 tr.min⁻¹ est ensuite réalisée pour récupérer le surnageant. La teneur en aluminium dans le surnageant est déterminée par réfractométrie grâce à une droite d'étalonnage réalisée à l'IFPEN sur des boehmites modèles plus ou moins dispersibles. Pour finir, la masse de boehmite dans le surnageant est divisée par la masse initiale pour obtenir l'indice de dispersibilité.

Pour les deux lots de poudre, des gels stables et une quantité très faible de surnageant, inférieure à 1/3 du flacon pour les plaquettes et presque inexistante pour les bâtonnets, ont été obtenus. Ce résultat ne permet pas d'utiliser cette méthode car elle nécessite que la fraction de surnageant (contenant la boehmite dite « peptisable ») soit très supérieure à la fraction de solide ayant décanté (boehmite dite « non peptisable »). La quantité de matériau présente dans le surnageant a tout de même été mesurée grâce à l'indice de réfraction du surnageant. L'indice

de dispersibilité est de 11 % et 12 % respectivement pour les bâtonnets et les plaquettes. Ainsi, la majeure partie de la boehmite est dans la phase « gel ».

4.2 Effet de l'ajout de charges de surface sur l'état agencement des particules

La poudre provenant des lots de plaquettes et de bâtonnets a été peptisée et soumise à un cisaillement. En effet, un ajout d'acide suivi d'un ajout de base sur des particules plaquettaires de type Pural SB[®] permet une désagglomération des particules par répulsions électrostatiques suivie d'une agglomération rapide et désordonnée (pH proche du point isoélectrique - Figure 120)⁶⁵. Nous espérons donc observer le même type de phénomènes.

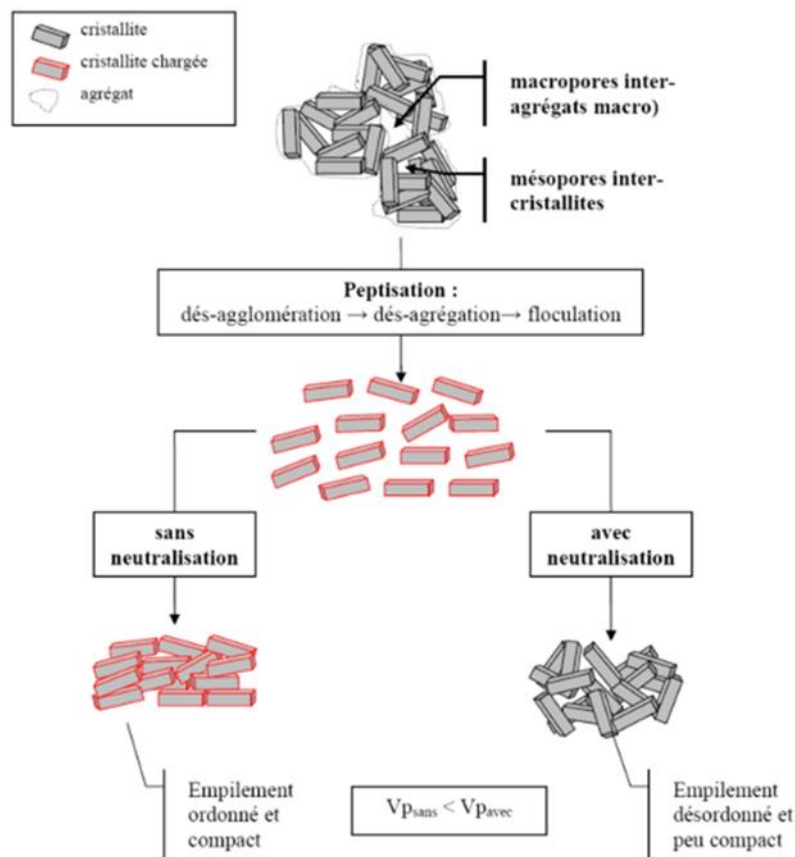


Figure 120: Schéma représentant les différentes étapes de mise en forme sur l'état d'aggrégation des particules de boehmite^{65,65}.

Le protocole utilisé est le suivant (chapitre matériels et méthodes) :

- 1- Mélange de la poudre de boehmite (masse de boehmite sèche = 3 g), de la solution contenant de l'eau (30 g) et de l'acide nitrique ($2,85 \cdot 10^{-3}$ mol) pendant 3 min à l'Ultra-turrax,
- 2- Ajout de la base ($2,86 \cdot 10^{-3}$ mol d'ammoniaque) suivi d'une agitation de 3 min à l'ultra-turrax,
- 3- Séchage de la suspension ou du gel obtenu à 80 °C dans une étuve,
- 4- Calcination à 540 °C pendant 4 h.

Lorsque seul un ajout de base ou d'acide est employé le temps d'agitation est fixé à 3 min.

Quatre essais ont été réalisés sur différents lots de boehmite:

- U-O : sans addition d'acide ou de base.
- U-A : addition d'acide.
- U-A+B : addition d'acide suivie d'une addition de base.
- U-B : addition de base.

4.2.1 Tests de dispersion sur des plaquettes

Les essais ont tout d'abord été réalisés sur la boehmite Pural® SB, connue pour avoir un indice de dispersibilité de 100 %. Les mesures de physisorption d'azote réalisées sur l'alumine gamma pour chacun des essais sont présentées dans le Tableau 36 et la Figure 121.

Tableau 36 : Propriétés texturales mesurées sur la poudre et pour les essais SB-U-O, SB-U-A et SB-U-A+B. L'analyse est réalisée sur les échantillons après calcination à 540 °C pendant 4 h.

	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)
Pural® SB	250	0,47	5
SB-U-O	262	0,49	7
SB-U-A	259	0,39	5
SB-U-A+B	263	0,44	6

La Figure 121 montre une influence faible de l'ajout d'acide et de base sur les propriétés texturales mesurées. Ces ajouts entraînent même une perte de porosité. L'échantillon obtenu en présence d'eau seule a un volume poreux de $0,49 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ alors que celui réalisé en présence

d'eau et d'acide a un volume poreux de $0,39 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Enfin, SB-U-O mène à l'obtention des plus hauts volumes poreux et diamètres de pores pour cette morphologie, respectivement $0,49 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et 7 nm .

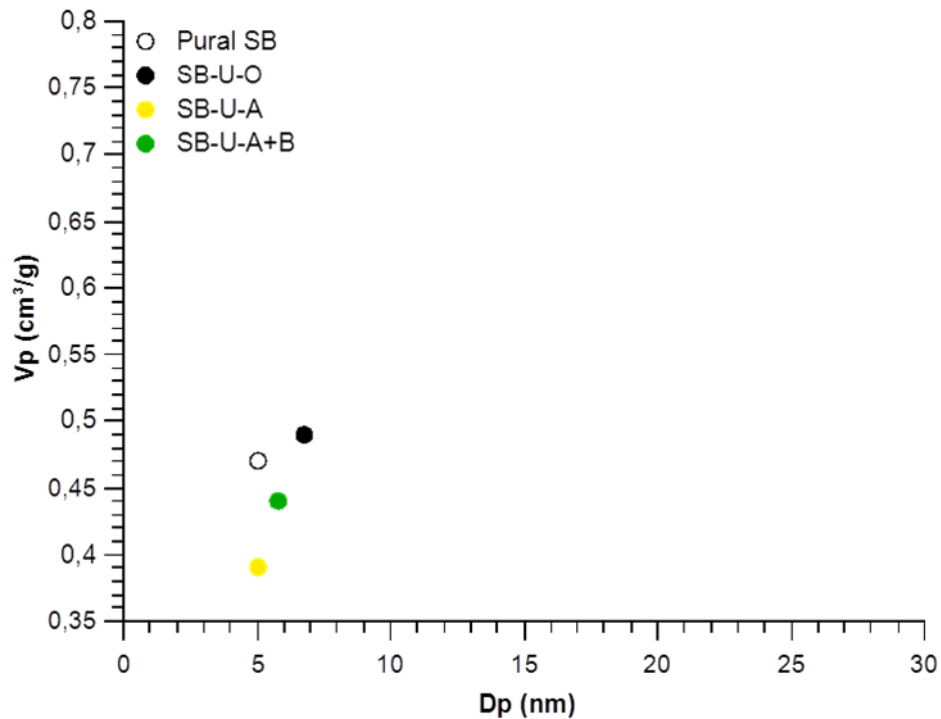


Figure 121 : Evolution des propriétés texturales des alumines après : remise en suspension dans l'eau (noir), peptisation (jaune) et peptisation suivie d'une neutralisation (vert).

Le pH a été mesuré avant l'étape de séchage. Au départ, le pH est de 6,5 (SB-U-O) puis il diminue à 2,5 lors de l'ajout d'acide (SB-U-A) et augmente à nouveau pour atteindre la valeur de 5,2 après ajout de base (Figure 122). Ces valeurs ont été replacées sur la courbe de zétamétrie obtenue pour les plaquettes (PIE des plaquettes synthétisées et de la Pural® SB de 8,5). Plus le pH est proche du PIE, plus les particules s'agrègent. Au contraire, plus la valeur de potentiel zêta mesurée s'éloigne de 0, plus les particules sont chargées et plus elles se repoussent par répulsions électrostatiques. Ici, on constate que l'ajout d'acide permet bien de charger en surface les particules mais que l'ajout de base ne permet pas l'obtention d'une valeur de pH proche du PIE. Les particules restent chargées positivement. L'ajout d'acide seul, même si il permet une desagglomération et/ou une désagrégation des cristallites, ne permet pas l'augmentation du volume et du diamètre poreux.

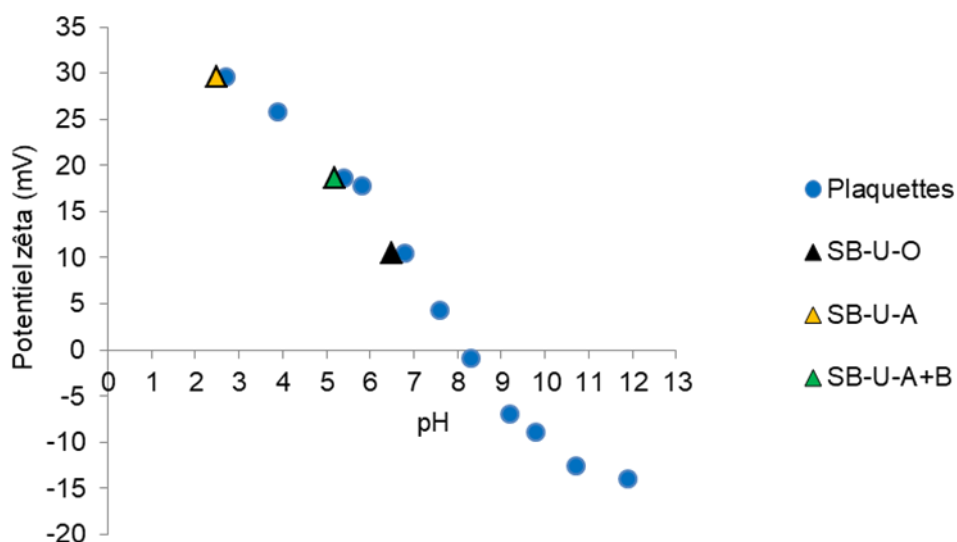


Figure 122: Variation du potentiel zéta en fonction du pH pour une suspension de plaquettes (points bleus). pH mesurés sur la Pural® SB lors des SB-U-O (triangle noir), SB-U-A (trianglejaune) et SB-U-A+B (trianglevert).

Ce constat est cohérent avec celui de F. Karouia *et al.* pour des boehmites présentant un indice de dispersibilité de 100 %⁶⁶. Les auteurs expliquent ce résultat par l'obtention d'une organisation homogène des cristallites de boehmite suite aux étapes de peptisation et de neutralisation. Ainsi, soit l'étape de peptisation ne permet pas de désagréger et désagglomérer le matériau de manière efficace, soit l'étape de neutralisation ne permet pas la réagglomération de manière rapide et désordonnée des particules (Figure 120). Au vue de l'indice de dispersibilité de la Pural® SB et de la valeur de pH mesurée après neutralisation, la seconde hypothèse semble être la plus plausible.

Les mêmes essais ont été réalisés sur les plaquettes de boehmite synthétisées à partir de chlorure d'aluminium. Les résultats de l'analyse par physisorption d'azote sont présentés dans le Tableau 37 et la Figure 123.

Tableau 37: Propriétés texturales du lot de plaquettes et des différents essais. L'analyse est réalisée sur l'alumine gamma.

	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	V_p ($cm^3.g^{-1}$)	D_p (nm)
Plaquettes	148	0,48	13
Pla-U-O	146	0,60	21
Pla-U-A	151	0,48	14
Pla-U-A+B	149	0,52	16
Pla-U-B	142	0,55	20

La Figure 123 montre une influence faible de la présence de charges de surface sur les propriétés texturales mesurées. De plus, la présence de charges de surface entraîne une perte de porosité. L'échantillon obtenu en présence d'eau a un volume poreux de $0,60 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ alors que celui réalisé en présence d'eau et d'acide a un volume poreux de $0,48 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Enfin, l'utilisation de l'Ultra-turrax sans ajout de charges mène à nouveau à l'obtention des plus hauts volumes poreux et diamètres de pores pour cette morphologie, respectivement $0,60 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et 21 nm. Les clichés de microscopie réalisés sur les échantillons mélangés à de l'eau (encadré noir Figure 123) et à un mélange d'eau et d'acide (encadré vert Figure 123) ne permettent pas de déceler une différence d'organisation entre les échantillons. Enfin, les particules s'empilent sur la face basale pour former des ensembles d'environ 50 nm.

Il est à noter que le comportement des deux poudres de plaquettes (synthétisée et Pural[®] SB) face au cisaillement ou à la remise en suspension diffère (Pla-U-O et SB-U-O). Avant et après remise en suspension de la Pural[®] SB et cisaillement, le volume poreux est respectivement de $0,47 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et $0,49 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette étape affecte donc peu l'état d'agencement de la boehmite. Au contraire, le volume poreux passe de $0,48$ à $0,60 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ lorsque les plaquettes sont remises en suspension et agitées par cisaillement.

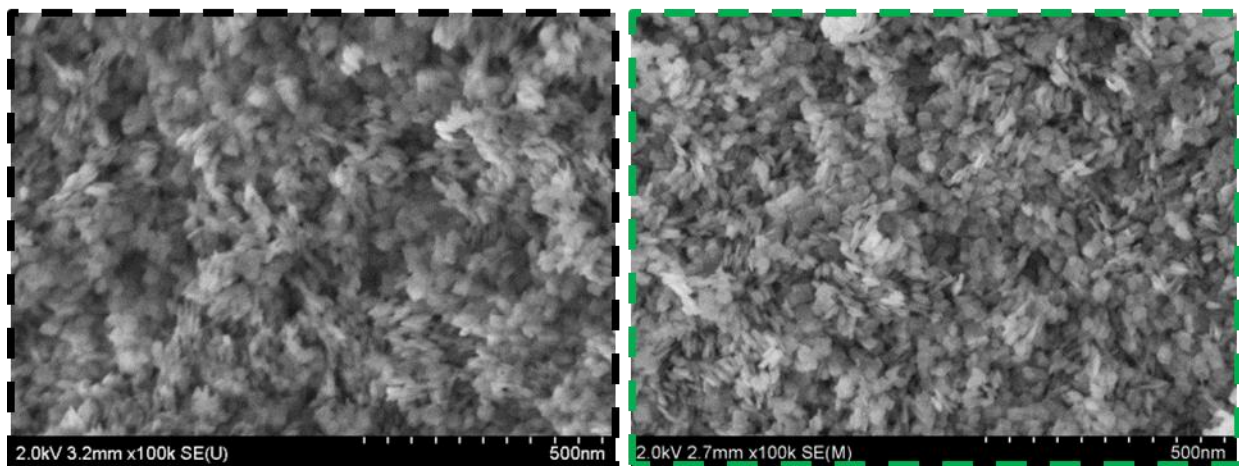
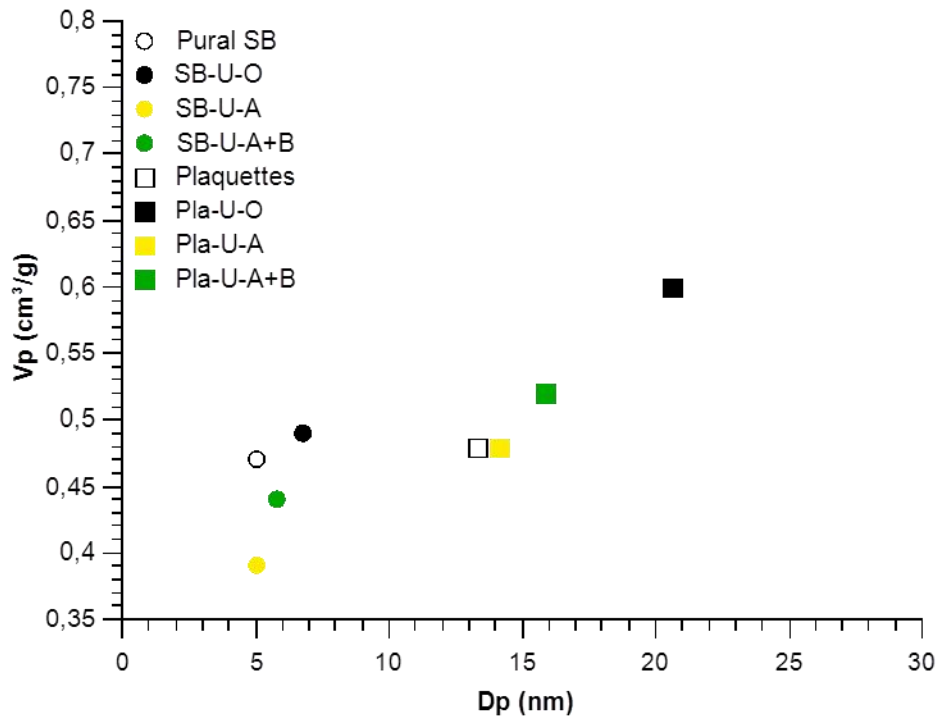


Figure 123: Evolution des propriétés texturales des alumines suite à différentes sollicitations et clichés de MEB réalisés sur les plaquettes d'alumine après ajout d'eau (encadré noir) et après peptisation et neutralisation (encadré vert).

Pour finir, le pH a été mesuré avant l'étape de séchage, il est de 8,5 pour l'essai impliquant l'utilisation d'eau, 1,3 pour l'essai impliquant l'ajout d'eau et d'acide et 1,8 pour l'essai impliquant l'ajout d'eau, d'acide et de base sur les plaquettes synthétisées. La boehmite Pural SB® mène elle à l'obtention d'un pH d'environ 5 dans les mêmes conditions (SB-U-A+B). Si on replace ces points sur la courbe obtenue par zétamétrie (Figure 124), on peut voir que l'étape de peptisation acide permet de charger positivement les particules et que l'étape de neutralisation ne permet pas de compenser les charges positives provenant de l'ajout d'acide. Les essais sur Pural® SB et plaquettes ont été réalisés le même jour dans les mêmes conditions,

de plus le pH initial des plaquettes synthétisées étant plus élevé que celui de la Pural® SB. L'ajout d'acide puis de base aurait dû engendrer une augmentation du pH au moins aussi importante que celle observée pour la Pural® SB. Le pH mesuré en mélangeant simplement l'eau, l'acide et la base est de 5,2. L'obtention d'un pH acide provient donc d'une évolution du matériau lors de la peptisation des boehmites de synthèse. Il serait intéressant de réaliser des expériences supplémentaires impliquant un ajout de base plus important afin de se trouver au niveau du point isoélectrique pour les deux types de plaquettes étudiées (Figure 124).

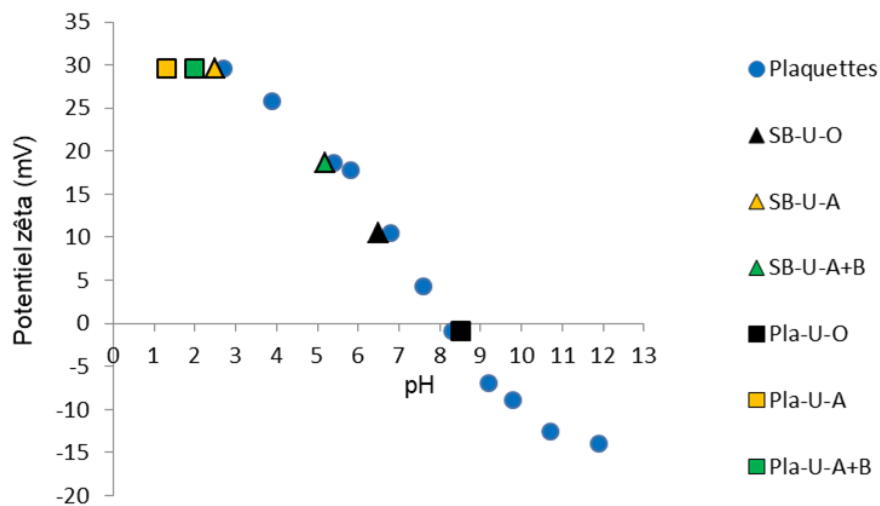


Figure 124: Analyse par zétamétrie réalisée sur les plaquettes (points bleus) et pH mesurés lors des essais avec de l'eau (noir), avec acide (jaune) et avec un mélange d'acide et de base (vert).

La face majoritairement exposée sur les plaquettes étudiées (ou face basale) est la face {010}. Elle n'est pas chargée aux pH mesurés ($pK_n = 15,86$). L'autre face exposée est la {101} et elle se protonne à pH acide. Les plaquettes synthétisées sont de taille importante $27\text{ nm} \times 27\text{ nm} \times 7\text{ nm}$, les charges sont donc situées sur les bords des plaquettes soit « loin » du centre de la particule (Figure 125). C'est pourquoi les particules s'empilent sur la face basale d'après les clichés de MEB (Figure 123) et vont être peu affectées par la variation de pH mesurée entre les différents essais. La morphologie de la Pural® SB est aussi plaquettaire mais les particules étant beaucoup plus petites ($3\text{ nm} \times 5\text{ nm} \times 5\text{ nm}$), les charges de surface situées sur bords sont proches du centre de la particule. Les forces de répulsions électrostatiques entre plaquettes de Pural® SB sont sans doute plus importantes qu'entre les plaquettes synthétisées (Figure 125).

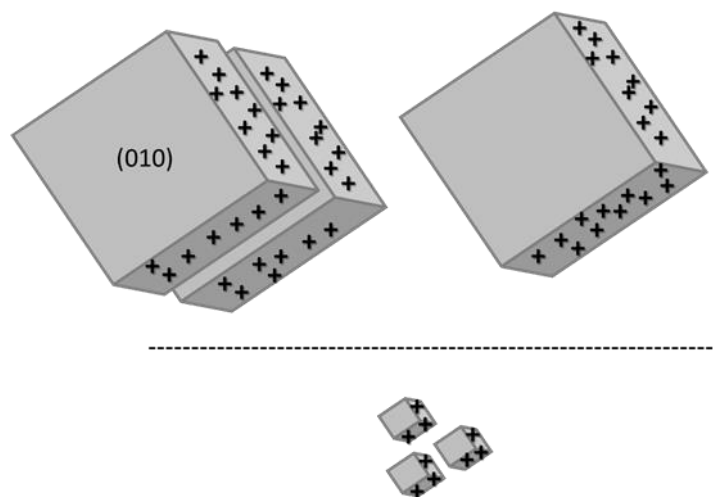


Figure 125: Schéma représentant les particules plaquettaires (en haut) et de Pural® SB (en bas) après peptisation.

Les faces {010} sont également présentes sur les bâtonnets mais elles sont proches de faces {100} qui elles se protonnent à pH acide ($pK_{n,2} \mu_1\text{-OH} = 9,28$). L'effet de la peptisation devrait donc être différent pour ces objets.

4.2.2 Tests de dispersion sur des bâtonnets

Une analyse par adsorption d'azote a été réalisée sur chaque essai et les résultats sont présentés dans le Tableau 38. L'évolution du volume poreux en fonction du diamètre de pore est présentée sur la Figure 126.

Tableau 38: Propriétés texturales du lot de bâtonnets et des différents essais. L'analyse est réalisée sur alumine gamma.

	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)
Bâtonnets	178	0,52	11
Bat-U-O	179	0,46	10
Bat-U-A	183	0,66	17
Bat-U-A+B	182	0,73	19
Bat-U-B	181	0,63	19

La Figure 126 montre une influence forte de la présence de charges de surface, tant positives que négatives, sur les propriétés texturales mesurées. De plus, l'enchaînement d'une étape de peptisation et d'une neutralisation permet l'obtention du volume et du diamètre poreux

les plus élevés, respectivement $0,73 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et 19 nm , à surface spécifique constante (Figure 126). L'organisation des bâtonnets après ajout d'acide et de base est donc bien différente de celle de plaquettes. Enfin, la remise en suspension de la poudre de boehmite dans de l'eau en utilisant l'ultra-turrax (Bat-U-O) entraîne une perte de volume poreux, le volume poreux de la poudre étant de $0,52 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et celui de l'essai Bat-U-O de $0,46 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Les particules vont donc avoir tendance à s'aligner sous cisaillement.

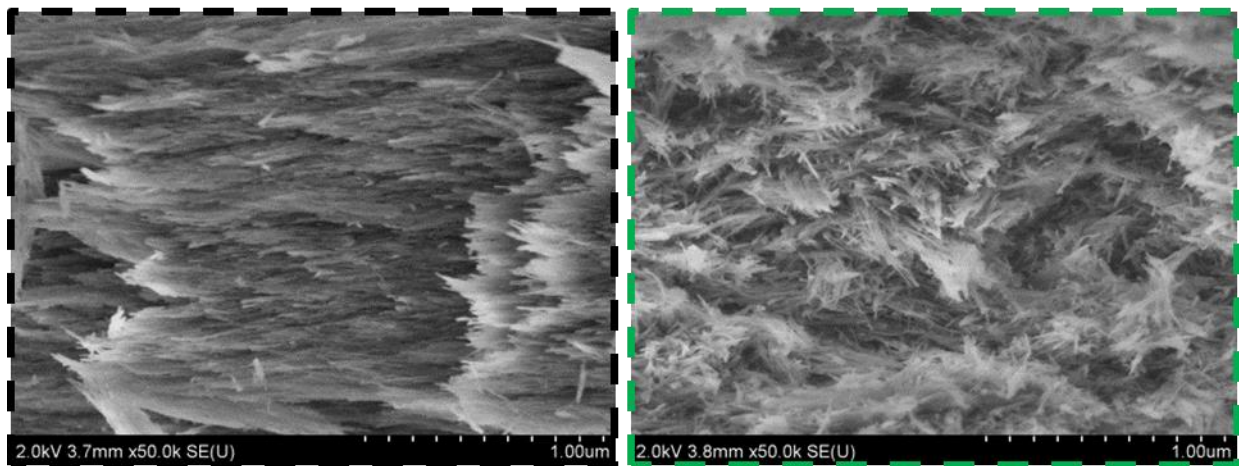
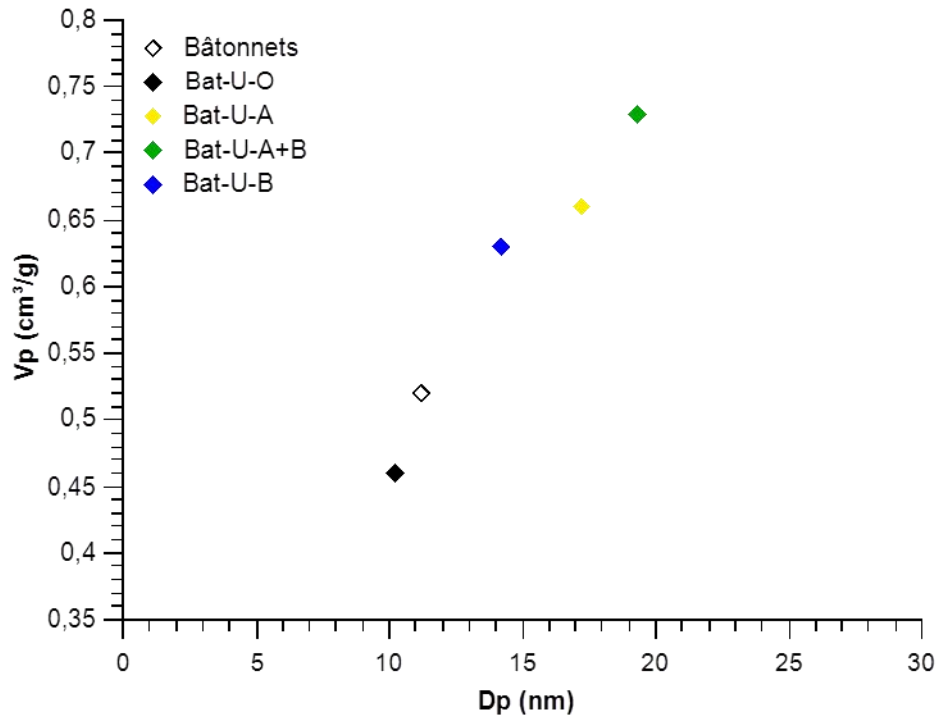


Figure 126: Evolution des propriétés texturales des alumines lors des différents essais : Bat-U-O (noir), Bat-U-A (jaune), Bat-U-A+B (vert) et Bat-U-B (bleu). Les propriétés texturales de la poudre utilisée pour les essais sont représentées par le losange noir creux. Les clichés MEB des essais Bat-U-O et Bat-U-A+B sont respectivement dans les encadrés noir et vert.

Le pH a été mesuré avant l'étape de séchage pour chaque échantillon, il est de 3,7 pour l'essai Bat-U-O, 1,2 pour l'essai Bat-U-A et 1,8 pour l'essai Bat-U-A+B. Si on replace ces points sur la courbe obtenue par zétamétrie pour ces objets (Figure 127) on peut voir que l'étape de peptisation acide permet bien de charger positivement les particules, néanmoins l'étape de neutralisation ne permet à nouveau pas une compensation complète des charges positives. Les bâtonnets sont synthétisés à $\text{pH} < 3$. Même après les différents lavages, les particules restent certainement protonées en surface.

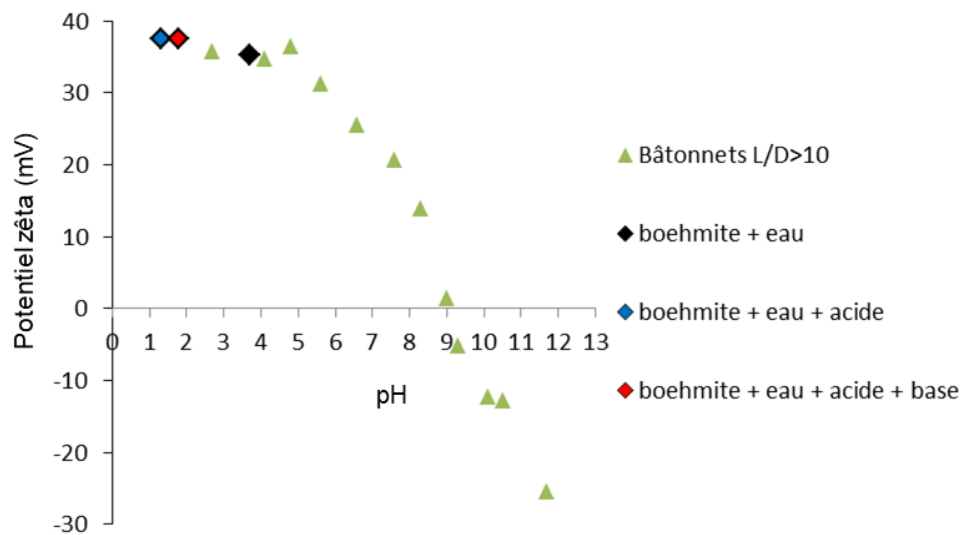


Figure 127: Courbes de zétamétrie obtenues pour les bâtonnets (triangles verts). Les points obtenus lors des tests ultra-turrax sont représentés par des losanges colorés entourés d'un trait noir.

Enfin, l'agencement des particules a été observé par microscopie pour chaque essai (Figure 126). Sur le cliché de gauche, on observe une homogénéité d'orientation entre les particules anisotropes, alors que sur le cliché de droite, un état d'agrégation plus désordonné est obtenu. Ce résultat, qualitatif, permet d'expliquer l'augmentation des volumes et diamètres de pores mesurés par physisorption d'azote. Nous reviendrons par la suite de manière plus quantitative sur le lien entre porosité et organisation de l'agencement des particules (cf partie 5.2).

4.3 Conclusion

Dans cette partie, l'effet des étapes de peptisation et de neutralisation sur les propriétés texturales des alumines plaquettaires et fortement anisotropes a été étudié. Pour que les différents tests réalisés soient comparables entre eux, il a été nécessaire de synthétiser environ

150 g de plaquettes et de bâtonnets. Les surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres de pores des deux lots servent de référence pour la suite de l'étude.

Les essais de dispersion par Ultra-turrax réalisés sur chacun des lots ont permis de mettre en évidence des comportements très différents selon la morphologie étudiée face à l'ajout d'acide et de base. Ainsi, les bâtonnets sont fortement affectés par l'ajout de charge de surface tant positive que négative. Le volume et le diamètre poreux passant de $0,46 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et 10 nm à $0,73 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et 19 nm pour les essais Bat-U-O et Bat-U-A+B respectivement. Les propriétés texturales des plaquettes (Pural® SB ou plaquettes synthétisées pendant la thèse) sont quant à elles moins modifiées durant l'ajout de charges de surface. Les propriétés texturales les plus importantes mesurées pour cette morphologie sont de $0,60 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le volume poreux et 21 nm pour le diamètre de pores. Ces valeurs sont obtenues pour l'essai Ultra-turrax réalisé seulement avec de l'eau.

L'effet des étapes de peptisation - neutralisation sur les propriétés texturales des alumines diffère sensiblement selon la morphologie des particules. Cela peut s'expliquer par les différentes faces exposées des objets décrits dans le chapitre précédent. Les deux types de plaquettes étudiées exposent majoritairement des faces $\{010\}$ dites « basales ». Or cette face est neutre sur la gamme de pH de 0 à 14. L'autre famille de face composant les plaquettes synthétisées durant la thèse est la $\{101\}$ et elle se protonne à pH acide. C'est pourquoi les plaquettes vont avoir tendance, comme le montre les clichés de microscopie (Figure 123), à s'empiler sur la face « basale » et vont être peu affectées lors de l'ajout de charges de surfaces. De plus, plus la face « basale » est grande et plus cette tendance est vérifiée. Les charges sont situées plus loin du centre de la particule, les répulsions électrostatiques engendrées par l'ajout d'une même quantité d'acide seront donc plus faibles que les forces attractives de Van Der Waals qui s'appliquent aux particules. Les bâtonnets quant à eux sont composés essentiellement de deux faces latérales $\{100\}$ et $\{010\}$. Les faces $\{100\}$ se protonnent facilement à pH acide. Lors de l'ajout d'acide ou de base, les répulsions électrostatiques engendrées par la présence de faces $\{100\}$ permettent donc de désordonner en partie le système. L'obtention de bâtonnets orientés de manière parfaitement aléatoire n'est pas observée en microscopie à la suite des différents essais (Figure 128).

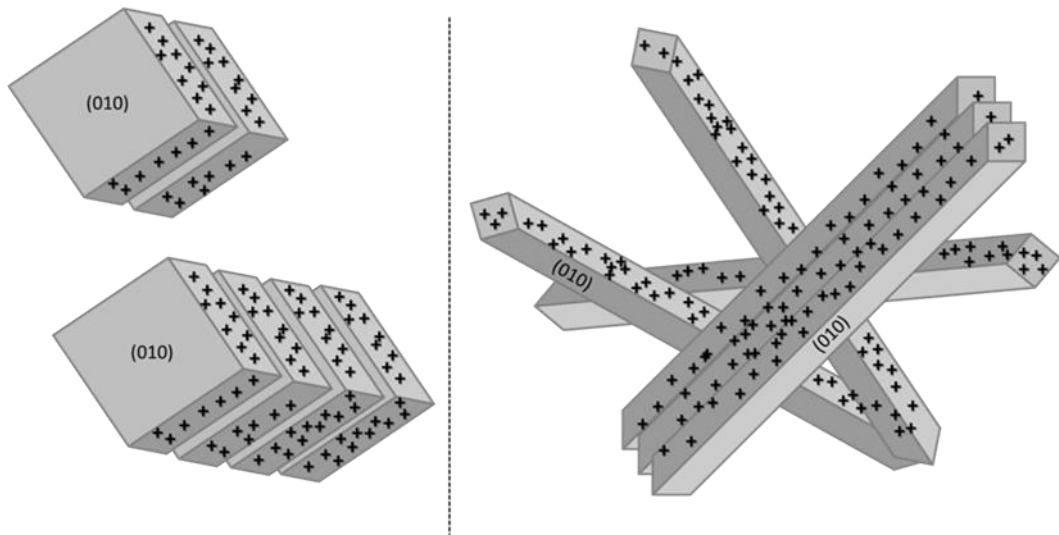


Figure 128: Schéma de l'état d'agrégation possible des plaquettes (à gauche) et des bâtonnets (à droite) après peptisation.

5 Effet du malaxage sur les propriétés texturales.

Au vu des résultats obtenus lors des tests Ultra-turrax, nous avons choisi de réaliser quatre mises en forme (deux sur plaquettes et deux sur bâtonnets), pour lesquelles la pâte est préparée par malaxage de la poudre de boehmite avec de l'eau seule ou avec ajout d'acide puis de base (peptisation puis de neutralisation). La pâte obtenue est extrudée avec une filière cylindrique de 2 mm. Ces essais permettront à la fois d'étudier l'effet de l'outil utilisé sur les propriétés texturales (effet du type d'agitation et du rapport solide/liquide non dissociables) et de mettre en œuvre de nouvelles caractérisations (porosimétrie mercure). L'analyse par porosimétrie mercure est nécessaire pour avoir accès à la macroporosité des matériaux. Enfin, les résultats texturaux obtenus pourront être mis en regard avec ceux de supports industriels.

5.1 Résultats des essais réalisés

Les quatre essais de mise en forme sont les suivants (méthode et outil utilisés détaillés dans le chapitre matériels et méthodes):

- Bat-Br-O : mise en forme de bâtonnets en utilisant de l'eau,
- Bat-Br-A+B : mise en forme de bâtonnets avec peptisation et neutralisation (quantités similaires aux essais Ultra-turrax, soit respectivement $2,85 \cdot 10^{-3}$ mol pour HNO_3 et $2,86 \cdot 10^{-3}$ mol pour NH_3),
- Pla-Br-O : mise en forme de plaquettes en utilisant de l'eau,
- Pla-Br-A+B : mise en forme de plaquettes avec peptisation et neutralisation.

Les volumes et diamètres poreux mesurés par physisorption d'azote pour chacun des essais sont présentés sur la Figure 129, les essais Ultra-turrax sont également présents sur la figure pour comparaison. La surface spécifique des essais Bat-Br-O et Bat-Br-A+B est de $172 \pm 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et celle des essais Pla-Br-O et Pla-Br-A+B de $142 \pm 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

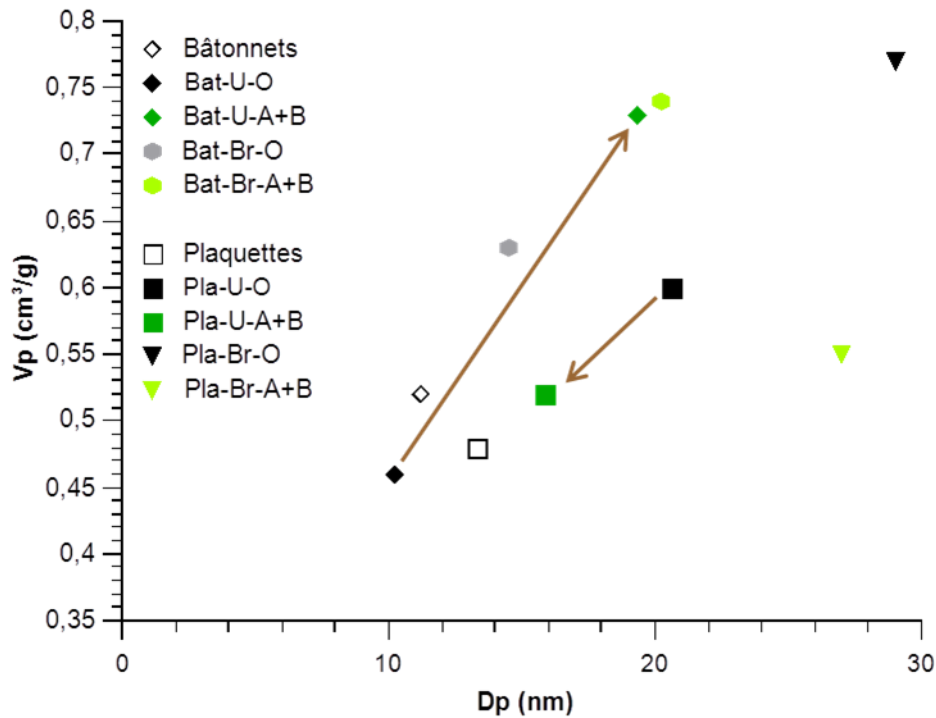


Figure 129: Diamètre poreux en fonction du volume poreux pour les essais Brabender (Br) et ultra-turrax (U). Les propriétés texturales des poudres de départ sont également présentées. Les flèches marrons correspondent à l'évolution du V_p et du D_p lorsqu'un ajout d'acide suivi d'un ajout de base est réalisé.

Les tendances mesurées par adsorption d'azote lors des essais réalisés avec l'outil Ultra-turrax sont vérifiées lors de la mise en forme. En effet, pour les bâtonnets, la mise en forme menant aux propriétés texturales les plus élevées est celle impliquant une peptisation suivie d'une neutralisation (Bat-Br-A+B Figure 129). De plus, les propriétés texturales obtenues après peptisation et neutralisation sont similaires quel que soit l'outil utilisé ($V_p = 0,74 \pm 0,01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et $D_p = 20 \pm 1 \text{ nm}$). L'hypothèse émise au début de la partie précédente, stipulant que l'effet de l'ajout de charges de surface est plus important que l'effet du type d'outil utilisé (type d'agitation et rapport S/L), est donc vérifiée. Pour les plaquettes, la mise en forme à l'eau seule est, comme attendu, celle permettant l'obtention du volume et du diamètre de pores les plus importants, respectivement $0,77 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et 29 nm (Figure 129). Il a été vérifié que l'étape d'extrusion n'a pas d'influence sur les propriétés texturales des bâtonnets (Tableau 39) et des plaquettes⁶³.

Tableau 39: Comparaison des propriétés texturales avant et après extrusion sur le même échantillon.

	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)
Avec extrusion	163	0,73	21
Sans extrusion	165	0,72	21

L'analyse par adsorption d'azote permet de caractériser essentiellement la mésoporosité (taille de pore comprise entre 2 nm et 50 nm) du matériau. Une autre analyse permet d'accéder aux macropores, la porosimétrie mercure. Cette analyse permet d'évaluer la taille des pores de 3,7 nm à 7000 nm. Le principe de la technique est basé sur le comportement non mouillant du mercure vis à vis de l'ensemble des solides. Un liquide qui ne mouille pas un solide ne peut pénétrer dans un pore spontanément. La force de pression nécessaire pour le faire entrer est d'autant plus grande que les pores à atteindre sont petits. Si cette analyse est réalisée sur une poudre, elle entraîne un compactage de celle-ci et donc une mesure erronée de la porosité. Cette analyse ne peut donc être réalisée que sur des objets mis en forme possédant une résistance mécanique suffisante pour ne pas être déformés pendant la mesure. Les résultats des analyses réalisées sur les deux types d'extrudés présentant les propriétés texturales les plus élevées sont présentés Figure 130.

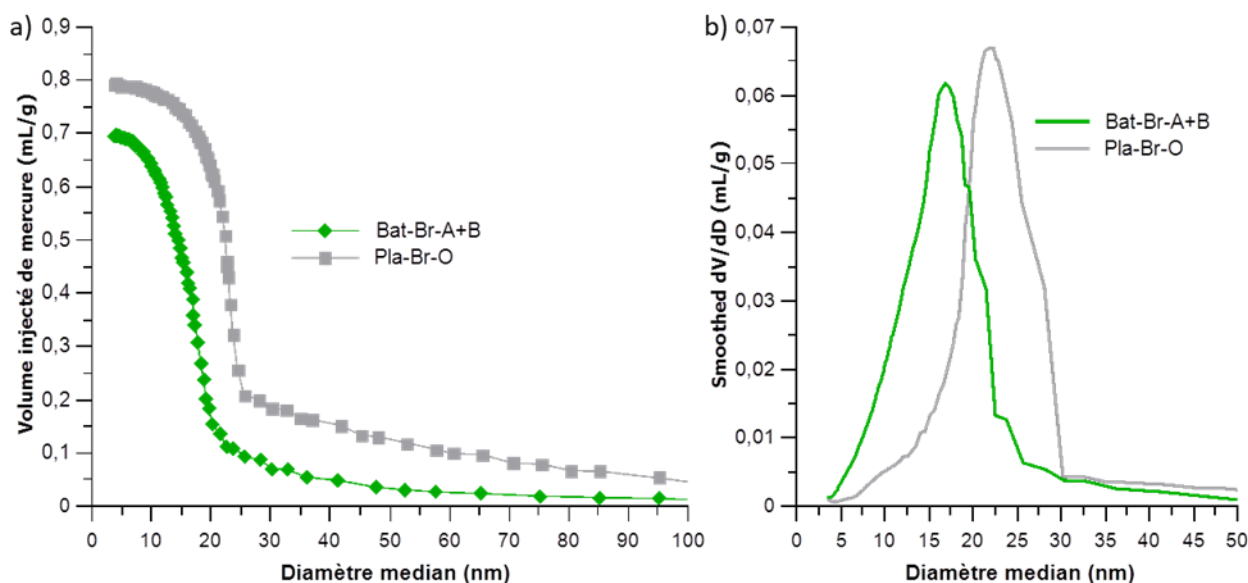


Figure 130: Résultats de l'analyse par porosimétrie mercure réalisée sur Bat-Br-A+B et Pla-Br-O : (a) porosimétrie mercure et (b) distribution en taille de pores.

Seul les extrudés formés avec des plaquettes présentent un volume macroporeux significatif (volume de macropores = $0,12 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$). Leur volume total de pore est donc beaucoup plus élevé que celui des extrudés composés de bâtonnets, $0,80 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ pour l'essai Pla-Br-O contre $0,7 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ pour l'essai Bat-Br-A+B. Les extrudés issus de la poudre de plaquettes sont beaucoup plus fragiles que ceux issus de la poudre de bâtonnets. Ce résultat peut être directement relié à l'important volume poreux de l'échantillons Pla-Br-O.

Comme dans la partie précédente, des clichés de microscopie (MEB) ont été réalisés sur tous les essais (Figure 131).

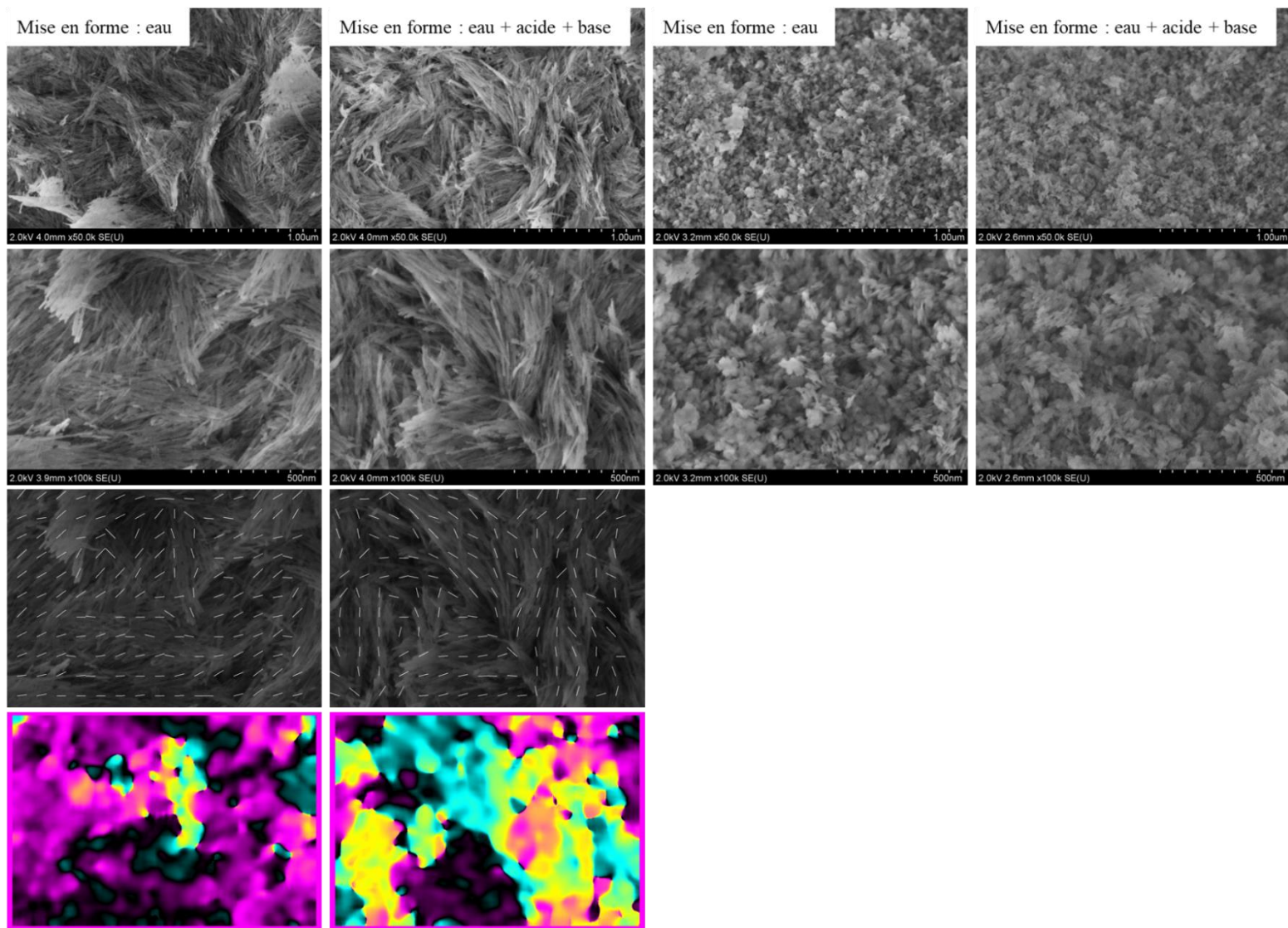


Figure 131: Clichés de microscopie réalisés sur les différents extrudés obtenus (MEB en fracture). Les clichés sur les bâtonnets sont à gauche et ceux sur les plaquettes à droite. Les lignes 3 et 4 contiennent des « guides » visuels, respectivement des lignes et des couleurs, qui diffèrent selon l'orientation des particules. Ce point est abordé dans la partie suivante.

L'étude de microscopie réalisée sur les plaquettes ne permet pas de conclure sur l'évolution de l'agencement des particules en fonction des paramètres opératoires utilisés. Pour les bâtonnets, il est difficile de conclure en regardant les clichés de microscopie car les deux essais mènent à l'obtention de particules agrégées de manière désordonnée.

5.2 Tentative de quantification de l'état d'agencement des particules en fonction de la porosité

Nous avons vu précédemment que le gain de volume poreux semble associé à une diminution de la taille et une désorientation des fagots qui peuvent être observées sur les clichés de microscopie. Pour aller plus loin que cette observation qualitative, nous avons procédé à un traitement d'images : la méthode et l'algorithme ont été développés par Maxime Moreaud d'IFPE et intégrés dans le logiciel « Plug Im ! »^{106,107}. Sans entrer dans les détails mathématiques, le traitement consiste à calculer une orientation locale pour chaque pixel de l'image, en prenant en compte son voisinage (dans la pratique via la matrice d'inertie des moyennes de l'image sur une fenêtre qui peut être visualisée comme étant de 40 x 40 pixels). On obtient donc une orientation angulaire par pixel. Cette orientation de l'image peut être visualisée soit en superposant à l'image de manière discrète et régulière les orientations obtenues (cf par exemple Figure 131 3^{ème} ligne), soit en colorant les zones de même orientation avec une couleur donnée (cf par exemple Figure 131 4^{ème} ligne). Ainsi, pour un échantillon avec des bâtonnets fortement orientés, toutes les orientations seront parallèles ou la couleur de l'image sera uniforme.

A partir de ce traitement, il est possible de déterminer une grandeur scalaire liée à l'orientation moyenne des objets sur l'image: l'histogramme H des angles des différentes orientations est normalisé par 1, ce qui permet de calculer l'entropie de Shannon « E » de cet histogramme à partir de l'Equation 24.

Equation 27: Calcul de l'entropie E à partir de l'histogramme des orientations locales « H » normalisé à 1.

$$E = \sum_{i=1}^n H_i \log(H_i)$$

Il est facile de voir que plus les orientations sont alignées, plus la valeur de E sera faible. A l'inverse, un désordre d'orientation important va faire augmenter la valeur de E.

Nous avons appliqué cette méthode à 4 échantillons, avec pour chaque cas, 2 ou 3 clichés de microscopie (grossissement : *100 000). Avant de rentrer dans le détail des résultats, on peut regarder le cas d'un cliché de l'échantillon Bat-U-O (Figure 132). Le cliché montre une forte hétérogénéité du matériau avec une zone « haute » où les particules sont alignées et une zone « basse » où elles sont plus désordonnées. L'entropie d'orientation de la zone haute est de 3,66, tandis que celle de la zone basse est de 5,26. L'entropie moyenne sur tout le cliché est de 4,75. Cette exemple permet de fixer les ordres de grandeurs des entropies obtenues et de montrer que l'écart type de l'entropie entre clichés ou zone de clichés peut être un indicateur pertinent de l'hétérogénéité de l'échantillon. Il est à noter que sur les deux parties de l'image, les bâtonnets sont alignés, la partie basse de l'image vient vers nous ce qui donne une impression de désordre. Il faudra donc rester vigilant sur l'interprétation des clichés de microscopie et des valeurs d'entropie calculées.

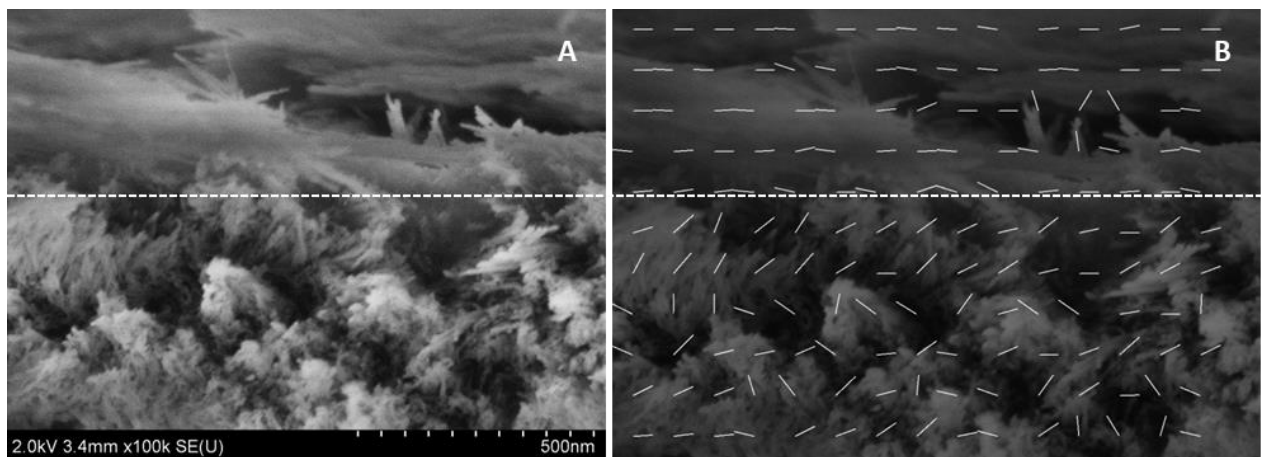


Figure 133: Cliché de MEB réalisé sur un échantillon provenant de l'essai Bat-U-O (a) et représentation des orientations locales sur ce cliché (b). Les deux parties du cliché évoquées dans le texte sont délimité par les pointillés blancs.

Les entropies d'orientation estimées et les porosités associées obtenues pour les essais Bat-U-O, Bat-U-A+B, Bat-Br-O et Bat-Br-A+B sont données dans le Tableau 40 (exemples de traitement d'images associés Figure 131). Tout d'abord, on observe que les écart-types calculés sont plus faibles pour les échantillons réalisés à l'aide du Brabender. Il semblent donc que ce mode de mélange permette l'obtention de matériaux plus homogènes que ceux réalisés avec

l'Ultra-turax. Ensuite, en terme d'ordre d'entropie d'orientation moyenne, on observe le classement suivant en fonction du mode de préparation:

$$\text{Bat-U-O} < \text{Bat-U-A+B} \ll \text{Bat-Br-O} < \text{Bat-Br-A+B}$$

Ce classement appelle des commentaires contrastés :

- La valeur de l'entropie semble en premier lieu déterminée par l'outil de mélange mécanique (U \ll Br) et en second lieu par la formulation chimique (O < A+B). On retrouve donc bien l'effet qualitativement attendu : une énergie mécanique importante (Br) couplée à un ajustement des charges de surfaces (A+B) favorise l'empilement aléatoire des bâtonnets,
- Par contre, la corrélation entre volume poreux, diamètre poreux et entropie d'orientation n'est pas parfaite. Par exemple, pour la formulation « A+B », les volumes poreux obtenus avec les deux outils de mélange sont proches alors que l'entropie d'orientation montre un désordre significativement plus prononcé pour le matériau préparé avec le Brabender. Inversement, on voit bien que le gain de volume poreux induit par le passage d'une formulation « O » à « A+B » semble bien se traduire par une augmentation de l'entropie

Pour conclure, cette approche pour établir un lien plus quantitatif entre la porosité d'un matériau et l'agencement des particules vues par microscopie est prometteuse. Elle mériterait d'être approfondie :

- En augmentant le nombre de clichés par échantillon (2 ou 3 clichés étant sans doute trop peu pour avoir un échantillonnage suffisant),
- En essayant d'optimiser le choix du grossissement des clichés MET à traiter : pour essayer de corréler un volume poreux déterminé par isotherme azote (ie pour des pores allant de quelques nm à environ 50 nm), il aurait été peut-être plus judicieux d'avoir un grossissement supérieur à 100 000. Cela aurait peut-être permis une meilleure corrélation entre l'entropie d'orientation et le volume poreux, avec le risque qu'un grossissement plus important mène à des clichés moins bien résolus.
- En réalisant une tomographie : pour avoir une visualisation de l'agencement des bâtonnets en 3D.

Tableau 40: Résultat du calcul d'entropie locale pour différents échantillons. Le volume et le diamètre de pores des échantillons mesurés par physisorption azotesont précisés.

	Bat-U-O			Bat-U-A+B			Bat-Br-O		Bat-Br-A+B	
	Cliché n°1	Cliché n°2	Cliché n°3	Cliché n°1	Cliché n°2	Cliché n°3	Cliché n°1	Cliché n°2	Cliché n°1	Cliché n°2
Entropie d'orientation	4,576	4,004	4,574	4,863	4,151	4,792	5,268	5,145	5,358	5,331
Entropie moyenne \pm écart-type	4,4 \pm 0,4			4,6 \pm 0,4			5,21 \pm 0,09		5,34 \pm 0,02	
V_p (cm ³ .g ⁻¹)	0,46			0,73			0,63		0,74	
D_p (nm)	10,2			19,3			14,5		20,2	

6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de différents paramètres opératoires sur l'agencement des particules et les propriétés texturales d'alumines de morphologies différentes.

Tout d'abord, les paramètres post-synthèse comme la température de séchage et le nombre de lavages ont été étudiés. Nous avons pu mettre en évidence l'absence d'effet de la température de séchage, pour un séchage à l'étuve, sur les propriétés texturales quelle que soit la morphologie des objets étudiés. Il apparaît cependant que le séchage par lyophilisation des bâtonnets permet l'obtention de volumes poreux plus élevés ($0,65 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ainsi que la formation d'ensembles orientés moins gros qu'avec un séchage à l'étuve ($0,57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Ce séchage « fige » l'agencement des particules grâce à une étape de congélation suivi d'une étape de sublimation. Ce résultat semble donc indiquer que l'empilement des bâtonnets au sein du gel est plus aléatoire qu'après un séchage à l'étuve.

L'effet du nombre de lavages a lui aussi été étudié. Plus le nombre de lavages augmente, plus le volume poreux diminue, de $0,51 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ à $0,43 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour 3 et 5 lavages respectivement. Cette tendance mériterait cependant d'être confirmée par la réalisation d'une synthèse avec prélèvement du produit après 3, 4, 5 et 6 lavages.

L'effet de l'ajout d'acide et/ou de base a été étudié sur trois lots de poudre, l'un constitué de bâtonnets d'une longueur de 87 nm et d'une largeur de 7 nm, le second de plaquettes de 27 nm de côté et de 7 nm d'épaisseur et le troisième d'un produit industriel, la Pural® SB. Les propriétés texturales mesurées sur les plaquettes (Pural® SB et plaquettes synthétisées pendant la thèse) après ajout d'acide, de base ou des deux sont similaires. L'état d'agencement des particules n'a pas pu être relié aux propriétés texturales car les plaquettes ne présentent pas une orientation préférentielle assez marquée pour le traitement d'image utilisé. Cela rend la comparaison des clichés complexe. Au contraire, les bâtonnets sont très sensibles à l'ajout de charges de surface tant positives que négatives. Ainsi leurs propriétés texturales comme leur état d'agencement montré par les clichés de microscopie, sont très impactées par la peptisation et encore plus par une peptisation suivie d'une neutralisation ($V_p = 0,73 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et $D_p = 19 \text{ nm}$ contre $0,52 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et 11 nm pour la poudre de départ). Une approche permettant de corrélérer la porosité mesurée avec l'agencement observé en microscopie (MEB) a été développée par M.

Moreaud. Elle ne permet pas aujourd'hui de lier directement les deux observables mais est prometteuse.

La différence de comportement des deux morphologies face à une même sollicitation peut être due aux faces exposées des deux objets. Les plaquettes sont majoritairement composées de faces {010}. Ces faces ne se chargent pas aux pH étudiés, les plaquettes peuvent donc s'empiler selon ces faces lorsqu'un acide ou une base est ajouté(e). Les bâtonnets quant à eux sont majoritairement composés de faces {010} et {100}, or la face {100} se charge dans la zone de pH étudiée. Les particules très anisotropes vont donc avoir tendance à se repousser plus que les particules isotropes.

Des mises en forme ont été réalisées selon les paramètres menant aux propriétés texturales les plus élevées (peptisation suivi de la neutralisation) et les moins élevées (utilisation d'eau) pour les bâtonnets. La tendance observée pour ces objets lors de l'étude de l'effet de l'ajout de charges de surface est confirmée. De plus, l'effet du type d'outil de mélange et donc du mode d'agitation et du rapport solide/liquide est bien moins critique que l'effet de l'ajout de charges de surface. La méthodologie consistant à faire des tests sur l'outil ultra-turrax afin de « mimer » le comportement des particules durant la mise en forme ainsi que notre postulat de départ sont donc validés.

Enfin, le volume poreux et le diamètre de pores maximum pour les bâtonnets sont respectivement de $0,74 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et de 20 nm. Les volumes et diamètres de pores initiaux étant de $0,52 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et de 11 nm, nous avons réussi à les augmenter de manière non négligeable. Nous pensons qu'elles peuvent encore être améliorées car des « fagots » de particules sont obtenus quel que soit le traitement sur poudre. Des plaquettes commerciales présentant la même surface spécifique que les bâtonnets conduisent à des V_p et D_p supérieurs ou égaux. Cependant, ces plaquettes sont connues pour présenter une résistance mécanique faible. Nous pensons que l'utilisation d'objets fortement anisotropes peut permettre l'augmentation des propriétés mécaniques, à propriétés texturales équivalente. Ce résultat peut être dû soit à la génération de « fagots » lors des différents tests, soit à l'état d'agrégation des bâtonnets qui diffère de celui usuellement obtenu pour les plaquettes. En microscopie, seuls deux niveaux d'organisation sont visibles pour les bâtonnets alors que trois échelles ont été identifiées pour les plaquettes (particules – agrégats – agglomérats).