

**Étude de la**  
**réactivité de surface du Corindon**

L'étude de la spéciation des ions phosphate et uranyle à l'interface corindon / solution nécessite de connaître les propriétés et caractéristiques de l'interface (e.g. types de groupement hydroxyle, point isoélectrique, charges de surface). Il faut aussi suivre en fonction du temps la réorganisation des structures interfaciales, qui est due à l'hydratation de la surface de l'oxyde et / ou à la précipitation d'oxyhydroxydes d'aluminium à partir de Al mis en solution par dissolution de l'alumine.

La première partie de ce chapitre décrit le corindon utilisé dans cette thèse et ses propriétés. Puis la structure de la surface du corindon est décrite ; son potentiel de surface est ensuite mesuré. La dernière partie de ce chapitre traite de l'évolution de l'interface corindon/solution (0,01M NaCl) est étudiée par IRTF-RTA à pH acide et neutre. Enfin, les résultats obtenus sont discutés dans la conclusion de ce chapitre.

## **1 Corindon utilisé dans l'étude**

Dans cette thèse, des colloïdes de corindon Alpha Aesar de 350-490 nm de diamètre (surface spécifique de 7 à 9 m<sup>2</sup>/g <sup>88</sup>) ont été utilisés. Les caractéristiques exactes sont les suivantes : poudre d'oxyde d'aluminium APS, numéro CAS 1344-28-1, phase  $\alpha$  (>99,95%), surface spécifique comprise entre 7 et 9 m<sup>2</sup>/g. La phase colloïdale est fabriquée par Alpha Aesar sous la référence 42573, MDL : MFCD00003424, numéro de lot G16P15. Ces colloïdes de corindon de 350-490 nm de diamètre sont ceux utilisés dans toutes les études au cours de la thèse, c'est-à-dire lors des expériences en réacteur fermé (i.e. isothermes d'adsorption, zêtamétrie) et IRTF.

Lors des études d'élaboration de couches de colloïdes (chapitre 1), il a également été fait usage de colloïdes de corindon Alpha Aesar de 80 nm de diamètre (surface spécifique : 74 m<sup>2</sup>/g <sup>87</sup>). En voici les références : poudre d'oxyde d'aluminium APS, numéro CAS 1344-28-1, phase  $\alpha$  (>99%), surface spécifique de 74 m<sup>2</sup>/g. Fabriqués par Alpha Aesar sous la référence 44652, MDL : MFCD00003424, numéro de lot G14Q04.

Des mesures effectuées par microscopie à force atomique (MFA), microscopie électronique à balayage (MEB) et zêtamétrie ont confirmé le diamètre des différents types de colloïdes utilisés. Un exemple de mesure MEB effectuée sur des colloïdes de corindon donnés à 350-490 nm de diamètre est donné par la figure 23.

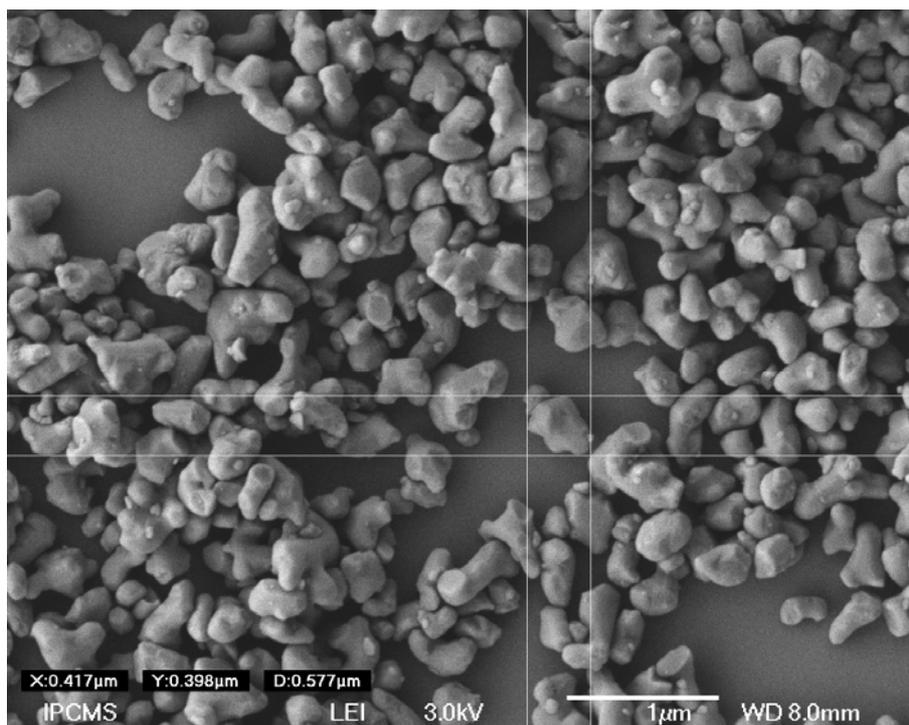


Figure 23: image MEB de colloïdes de corindon du lot « 350-490 nm » (grossissement : 20 000 X).

Le tableau 3 regroupe les principales propriétés physiques du corindon.

<b>Dénominations courantes</b>	Corindon, Alumine- $\alpha$ , $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
<b>Formule chimique</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3$
<b>Masse molaire</b>	101,96 g/mol
<b>Densité</b>	3,97
<b>Point de fusion</b>	2045°C
<b>Point d'ébullition</b>	2980°C
<b>Indice optique</b>	1,765

Tableau 3: tableau regroupant des propriétés du Corindon<sup>87 88 92</sup>.

Le corindon utilisé se présente sous la forme d'une poudre blanche, conditionnée dans des flacons en polyéthylène

Ces colloïdes de corindon étant des acteurs principaux dans les phénomènes mis en jeu, leurs propriétés (i.e. leur réactivité de surface) vont gouverner les processus physiques et chimiques des systèmes étudiés.

## 2 Le corindon

Les oxydes métalliques en suspension aqueuse peuvent acquérir des charges de surface en adsorbant ou désorbant des ions à leur surface (Annexe III). La physisorption et la chimisorption de molécules d'eau sur le corindon sont énergétiquement favorables <sup>93</sup>. En particulier, l'hydroxylation du plan dipolaire terminé par de l'oxygène <sup>93</sup>.

La terminaison des surfaces de corindon peut être déterminée de plusieurs manières, e.g. expérimentalement, par REM (« reflection electron microscopy ») <sup>94</sup>, ou bien encore par calcul <sup>93</sup>. De nombreuses études ont été effectuées sur le plan basal  $\{0001\}$  <sup>95 96 97 98 99 100 101</sup>. Outre ce plan, les principales faces observées dans les morphologies expérimentales sont les surfaces  $\{10\bar{1}1\}$ ,  $\{11\bar{2}0\}$ ,  $\{22\bar{4}3\}$  <sup>102</sup>.

### 2.1 Cristallographie

La structure du corindon utilisé a été analysée par diffraction des rayons X. Cette étude a confirmé que le corindon utilisé est bien cristallisé (figure 24). Aucune autre phase n'est détectée par cette technique.

Le corindon possède une structure trigonale, et appartient au groupe spatial  $R\bar{3}c$  <sup>93</sup>.

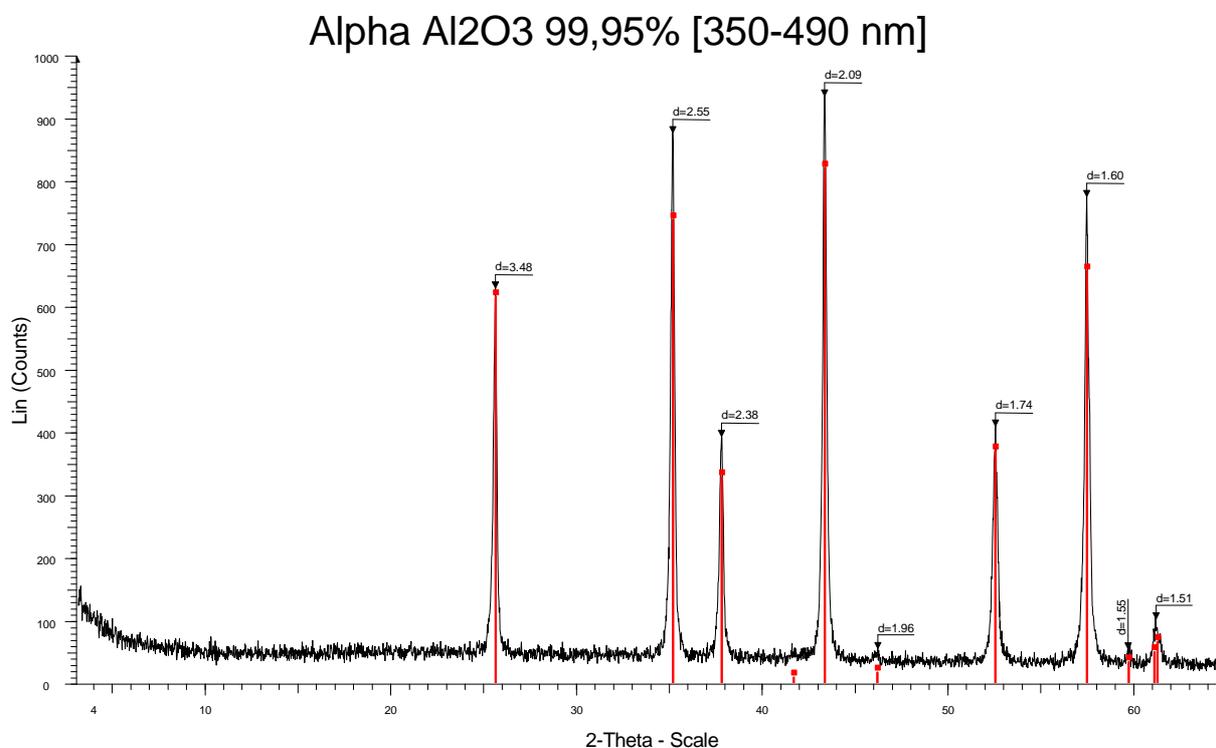


Figure 24 : analyse minéralogique par diffraction des rayons X du corindon utilisé.

## 2.2 Surface en l'absence de ligands

### 2.2.1 Surface en absence de H<sub>2</sub>O

Le plan de clivage du réseau cristallin du corindon peut se terminer par des atomes d'aluminium ou d'oxygène <sup>93</sup>. Les surfaces peuvent être dipolaires ou non, selon le type de clivage de terminaison (tableau 4).

Type de plan	Terminaisons	
	Al	O
{0001}	Non dipolaire	Dipolaire
{10 $\bar{1}$ 1}	-	Non dipolaire
{11 $\bar{2}$ 0}	Dipolaire	Non dipolaire
{22 $\bar{4}$ 3}	Non dipolaire	Non dipolaire

Tableau 4 : dipolarité de la surface du corindon non-hydraté, en fonction du plan du clivage et de la terminaison <sup>93</sup>.

De plus, il se produit des relaxations de surface <sup>96 98 95 101 103</sup>.

Par exemple, dans le cas du plan basal, la terminaison en Al est la plus stable ; les Al s'enfoncent et les O ressortent. Il en va de même avec le plan {10 $\bar{1}$ 1}, ne possédant que des atomes O dans son plan le plus élevé <sup>93</sup>. Lors de la relaxation du plan {22 $\bar{4}$ 3}, les atomes de O et d'Al se rapprochent quelle que soit la terminaison, ce qui lisse la surface <sup>93</sup>.

Ainsi, plusieurs types de sites de surface sont possibles, à cause des différentes morphologies des plans de clivage. Le plan basal {0001} non hydraté est représenté sur la figure 25.

Dans les présentes expériences, le corindon sera toujours utilisé en milieu aqueux.

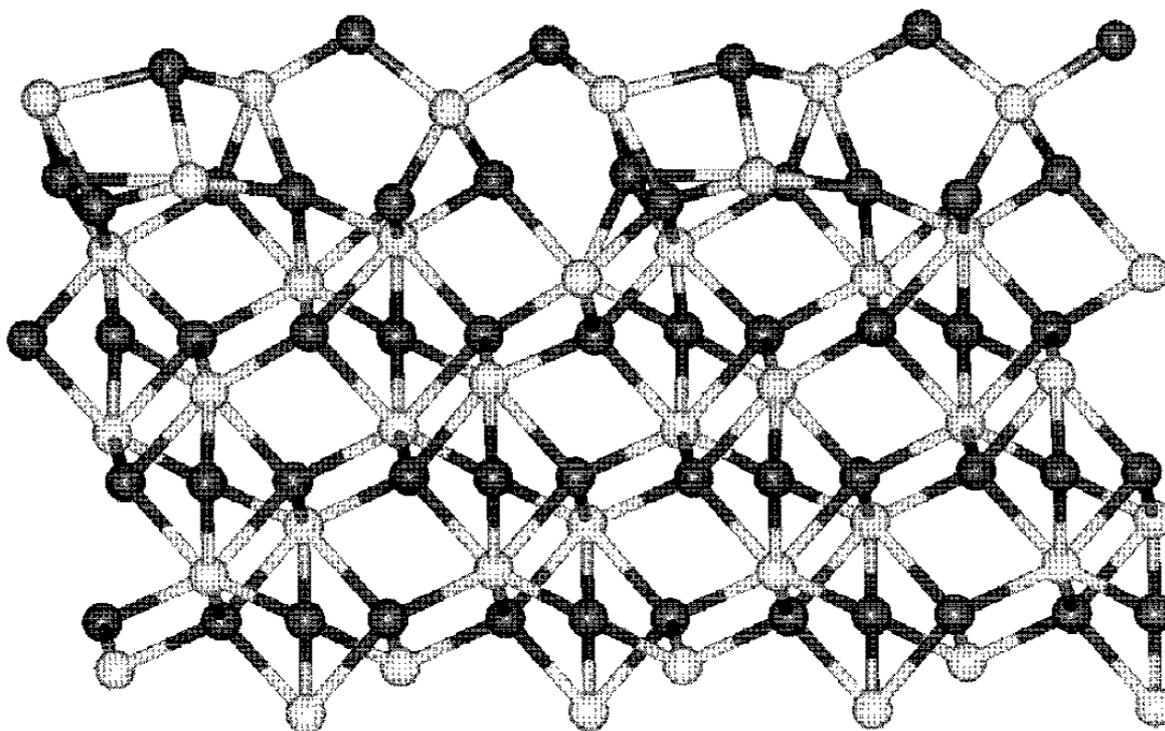
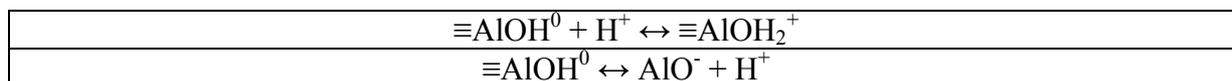


Figure 25 : plan basal {0001} du corindon – non hydraté – terminé par des oxygènes. Atomes sombres = oxygène. Atomes clairs = aluminium. <sup>93</sup>

## 2.2.2 Surface en présence de H<sub>2</sub>O

Les surfaces du corindon sont stabilisées par les réactions d'hydroxylation<sup>93 104</sup>. Ainsi, en milieu aqueux (i.e. dans les présentes conditions expérimentales), des molécules d'H<sub>2</sub>O vont être chimisorbées sur le corindon. Cette chimisorption dissociative crée une surface amphotère, typique des oxydes métalliques<sup>145</sup>. Les groupes hydroxyles de surface du corindon peuvent donc gagner ou perdre un proton (équation 9)<sup>267</sup>, modifiant la charge de surface (figure 26).



Équation 9 : réactions d'échange de proton avec les groupes hydroxyles attachés à la surface d'oxydes d'alumine<sup>267</sup>.

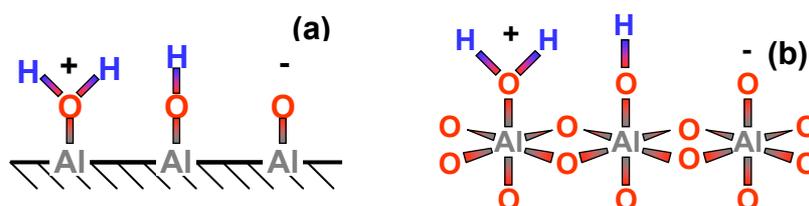


Figure 26 : représentations de Lewis (a) et spatiale (b) de la surface hydratée du corindon en l'absence de ligands. Différentes protonations sont possibles, influençant la charge surfacique.

Ainsi, la surface hydratée du corindon pourra réagir comme un acide ou une base de Lewis<sup>145</sup>. En particulier, le groupe O- donneur pourra former un complexe avec d'autres éléments, e.g. l'ion phosphate<sup>145</sup>.

Pour des raisons énergétiques, l'hydroxylation entraîne une relaxation de la surface. Par exemple, le plan basal {0001} hydraté est représenté sur la figure 27 (comparer avec la figure 25)<sup>93</sup>.

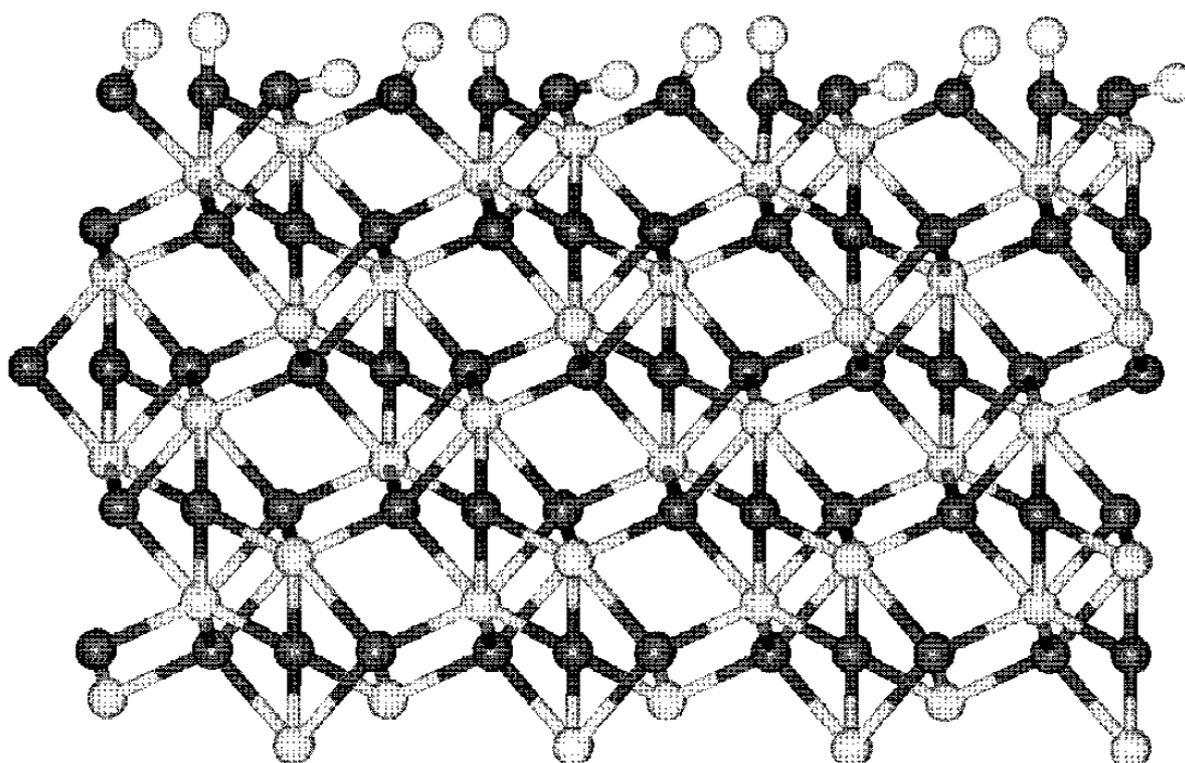


Figure 27 plan basal {0001} du corindon –hydraté – terminé par des groupements hydroxyles. Atomes sombres = oxygène. Atomes clairs = aluminium. Atome sommitaux très clairs = hydrogène.<sup>93</sup>

De plus, l'hydratation stabilise les surfaces de corindon (plus ou moins fortement suivant le clivage)<sup>93</sup>. Les énergies d'hydroxylation sont plus grandes que celles d'hydratation pour une même surface<sup>93</sup>. En milieu aqueux, des molécules d'eau seront donc bien entendu physisorbées à la surface du corindon (figure 28).

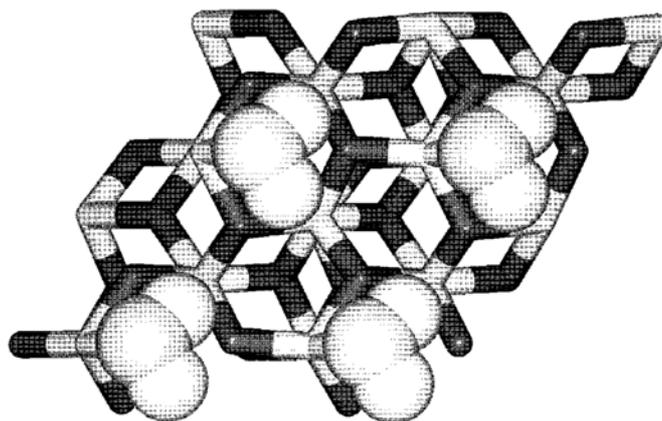


Figure 28 : vue de dessus de la surface de corindon {0001} en présence de molécules d'eau physisorbées. Atomes sombres = oxygène. Atomes clairs = aluminium. Molécules d'H<sub>2</sub>O représentées en sphères pleines, liées à la surface par liaisons H.<sup>93</sup>

Les énergies de chimisorption et de physisorption varient selon les différents clivages possibles<sup>93 96 105</sup>. Expérimentalement, plusieurs types de clivage peuvent être présents. Dans ce cas, les énergies d'hydroxylation et d'hydratation seront alors des moyennes.

Dans la littérature<sup>106 107 108 109 110 271</sup>, le nombre de sites surfaciques généralement attribué au corindon varie de 1 à 3 par nm<sup>2</sup> (tableau 5).

Sites/nm <sup>2</sup>	Commentaires
1,2 <sup>110</sup>	Valeur calculée <sup>110</sup>
1,23 <sup>109</sup>	Valeur calculée <sup>109</sup>
1,748 <sup>107</sup>	Valeur calculée <sup>107</sup>
2 (3) <sup>106 111 271 108</sup>	Valeur calculée <sup>106 111 271 108</sup>

Tableau 5 : densités de sites surfacique sur le corindon reportées dans la littérature<sup>106 110 111 271 107 108 109</sup>.

### 3 Mesure du potentiel de surface du corindon

Le potentiel  $\zeta$  est le potentiel du plan séparant les couches d'ions compactes et diffuses <sup>112</sup> (annexe III). Le potentiel  $\zeta$  fournit une représentation utile de la charge surfacique d'une particule. Cette charge est due à des réactions d'adsorption ou bien à l'ionisation de groupes de surface.

Dans la méthode électrophorétique <sup>113 114 115</sup>, le potentiel  $\zeta$  est déterminé en mesurant la vitesse ( $v$ ) de fines particules dans un champ électrique ( $E$ ) <sup>116</sup>. Ces mesures permettent d'accéder à la mobilité électrophorétique ( $\mu$ ) des particules (équation 10).  $\mu$  est typiquement de l'ordre de grandeur du  $\mu\text{m.cm.V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  <sup>247</sup>. La mobilité électrophorétique (ME) des colloïdes de corindon dispersés en suspension a été mesurée avec un zétamètre Malvern Nano ZS. Le point isoélectrique (PIE) a été déterminé en effectuant des mesures de la ME durant le titrage de suspensions de colloïdes d' $\alpha$ -alumine (2,5 g/L) issues d'expériences en réacteur fermé, en partant d'un pH initial égal à 3,3.

$$\frac{v}{E} = \mu$$

**Équation 10 : formalisation de la mobilité électrophorétique ( $\mu$ ) d'une particule se déplaçant à une vitesse  $v$  dans un champ électrique ( $E$ ).  $\mu = \mu\text{m.cm.V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ;  $v = \mu\text{m.s}^{-1}$ .  $E = \text{V.cm}^{-1}$  <sup>247</sup>.**

La mobilité électrophorétique permet de déterminer le potentiel  $\zeta$  <sup>246</sup> à partir de la relation de Henry (équation 11) <sup>247</sup>.

$$\mu = \frac{2 \times \varepsilon \varepsilon_0 \times \zeta}{3 \times \eta} \times f(\kappa \times a)$$

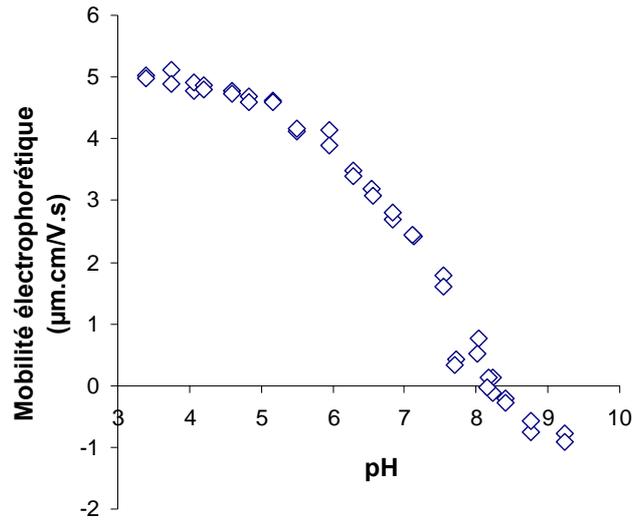
**Équation 11 : formalisation de Henry de la relation liant le potentiel  $\zeta$  ( $\zeta$ ) et la mobilité électrophorétique ( $\mu$ ).  $\mu = \mu\text{m.cm.V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .  $\eta$  = viscosité du liquide.  $\varepsilon \varepsilon_0$  = constante diélectrique du liquide.  $\kappa$  = (longueur de Debye)<sup>-1</sup>.  $a$  = rayon de la particule.  $f(\kappa \times a)$  = correction fonction de la forme de la particule <sup>247</sup> (= 1,5 dans notre cas).**

Quand la taille des particules est grande devant l'épaisseur de la double couche <sup>246</sup> (i.e.  $\kappa a \gg 1$ ,  $f(\kappa \times a) = 1,5$ ),  $\mu$  est lié au potentiel  $\zeta$  par l'équation de Smoluchowski (Équation 12) <sup>247</sup>.

$$\mu = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \times \zeta}{\eta}$$

**Équation 12 : équation de Smoluchowski, qui relie le potentiel  $\zeta$  ( $\zeta$ ) à  $\mu$  quand  $\kappa a \gg 1$ .  $\mu = \mu\text{m.cm.V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .  $\eta$  = viscosité du liquide.  $\varepsilon \varepsilon_0$  = constante diélectrique du liquide.**

Les résultats obtenus par zétamétrie, présentés dans la figure 1, ont permis de situer le point isoélectrique du corindon à pH 8,2. Cette valeur est en accord avec les PIE reportés pour le corindon dans la littérature <sup>242 117 118 119 120</sup>.



**Figure 29 : Mobilité électrophorétique, en fonction du pH, de colloïdes d'alumine (taille : 350-490 nm) en suspension dans une solution aqueuse 0,01M NaCl.**

#### 4 Évolution de l'interface corindon / solution

L'évolution de dépôts de colloïdes de corindon, en contact avec une solution aqueuse de force ionique de 0,01M (NaCl) a été suivie par IRTF RTA à trois valeurs de pH (3,3 ; 4,5 ; 7,0). Les expériences IRTF-RTA ont été réalisées en utilisant des dépôts « standards » (chapitre 1) de colloïdes de corindon. Les dépôts ont une épaisseur de l'ordre de 0,45 $\mu$ m. Les spectres ont été enregistrés au cours du temps (figure 30).

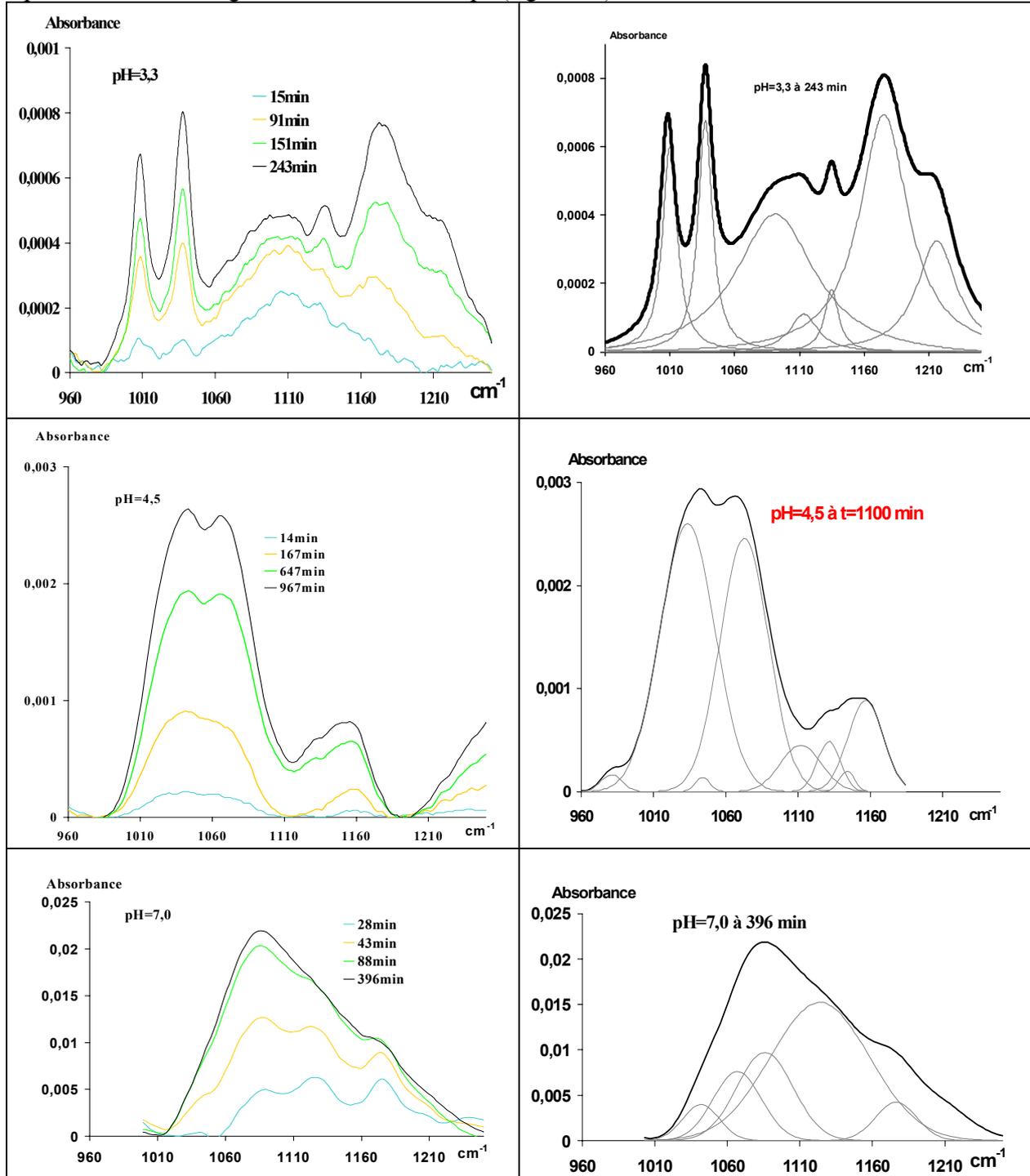


Figure 30 : Spectre d'absorption (960-1200  $\text{cm}^{-1}$ ) de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en contact avec une solution aqueuse à différents pH (NaCl 0,01M), en fonction du temps pour un pH donné (spectres à gauche), décomposé pour un pH donné et un temps donné (à droite).

L'observation de l'évolution du spectre d'absorption dans le domaine 960-1200  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant principalement aux modes de déformation des groupements hydroxyles, montre une évolution très rapide du dépôt de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  quelque soit le pH considéré (figure 30, gauche).

On observe un déplacement du spectre d'absorption vers les grands nombres d'ondes au fur et à mesure que le pH augmente.

L'examen détaillé du spectre à  $\text{pH}=3,3$  montre des bandes parfaitement bien définies à 1008 et 1037  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi qu'un massif plus large s'étendant de 1050 à 1175  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes à 1008 et 1037  $\text{cm}^{-1}$  apparaissent à des positions caractéristiques de la boehmite. La bande à 1037  $\text{cm}^{-1}$  peut également être associée à la présence de bayerite (tableau 6). La décomposition du massif laisse apparaître la présence de deux bandes principales à 1091 et 1174  $\text{cm}^{-1}$  qui pourraient correspondre aux bandes de la boehmite reportées dans la littérature à des valeurs de 1080 et 1160  $\text{cm}^{-1}$ .

Le spectre obtenu à  $\text{pH}=4,5$  est particulièrement bien structuré. La décomposition du signal obtenu à ce pH fait apparaître des bandes intenses à 1034 et 1070  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi qu'une absorbance plus faible dans le domaine compris entre 1100 et 1200  $\text{cm}^{-1}$ , avec une bande principale vers 1157  $\text{cm}^{-1}$ . L'ensemble de ces bandes est caractéristique d'une boehmite bien cristallisée.

Espèces minérales	Modes de vibration et positions		Références
	Élongations Al-O	Déformations OH	
Bayerite		1030 990 810	Elderfield and Hem (1973)
Bayerite		1027 975	Wijnja et Schulthess (1999)
Gel d'alumine		1030 990 810	Nanzyo (1984)
Gibbsite synthétique	1060	1024 969	Frost <i>et al.</i> (1999a)
Gibbsite naturelle	1060	1020 970 940 915	Frost <i>et al.</i> (1999a)
Hydroxyde d'aluminium (Gibbsite)		1020 967	AIST (2009)
Corindon	1072		Frost <i>et al.</i> (1999a)
Boehmite		1160 1070	Frost <i>et al.</i> (1999b)
Boehmite synthétique		1152 1081 1036 1012	Frost et al. (1999c)
Boehmite naturelle		1135 1071 1034 1007	Frost et al. (1999c)
Boehmite		1157	Yoon <i>et al.</i> (2004)
Boehmite faiblement cristalline		1153 1067	Dickie et McQuillan (2004)

Tableau 6 : positions des bandes actives en infrarouge, dans la région des 800  $\text{cm}^{-1}$  à 1200  $\text{cm}^{-1}$ , d'(hydr)oxydes d'aluminium<sup>121 122 123 124 125 126 127</sup>.

Le spectre obtenu à pH=7 est nettement moins structuré que ceux obtenus aux deux pH précédents. Néanmoins, le décalage du massif d'absorption vers les grands nombres d'onde tend à montrer la présence d'une pseudo boehmite plus au moins bien cristallisée.

Pour aller plus loin dans l'interprétation de ces données, il convient maintenant de s'attarder sur la valeur des absorbances. La caractérisation des dépôts par la CPM garantit la reproductibilité des expériences. Les absorbances peuvent donc être comparées d'une expérience à l'autre. On observe ainsi des absorbances particulièrement faibles à pH=3,3 qui traduisent une modification à l'échelle de la surface uniquement. Les absorbances augmentent avec le pH, prouvant que la transformation du dépôt devient plus massive. Les valeurs obtenues à pH=7 semblent mettre en évidence un mécanisme de précipitation.

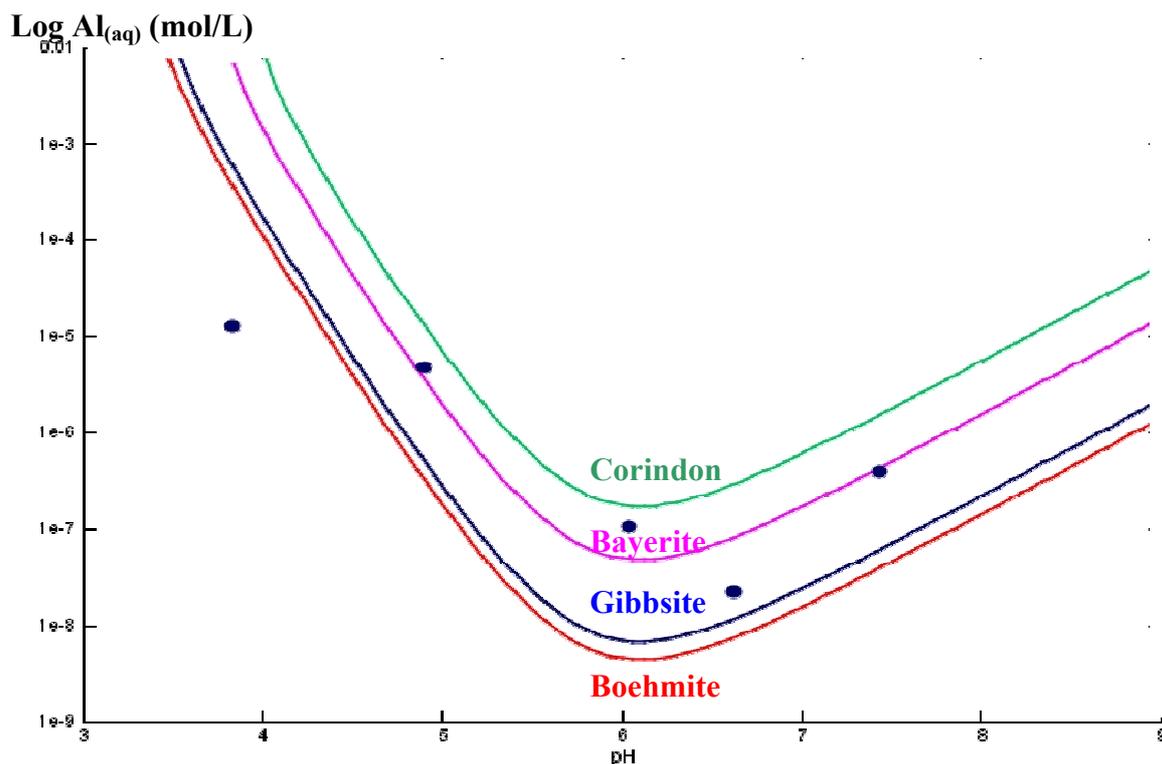


Figure 31 : Concentration totale en Al aqueux en fonction du pH. Les courbes correspondent aux valeurs en Al aqueux à l'équilibre avec différentes phases minérales (indiquées sur la figure) en présence de 0,01 M [NaCl]. Ces valeurs ont été calculées avec le logiciel CHESS d'après les données indiquées dans le tableau 7. Les points bleus correspondent à des points expérimentaux, obtenus après 14 jours de contact entre des colloïdes de corindon (2,5 g.l<sup>-1</sup>) et 0,01M [NaCl] (Mesure réalisée après centrifugation des suspensions avec un seuil de coupure à 15 nm).

Espèce	Réaction	Log(K)
Boehmite	$\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Boehmite} + 3\text{H}^+$	-7,5642 <sup>152</sup>
Gibbsite	$\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Gibbsite} + 3\text{H}^+$	-7,756 <sup>152</sup>
Bayerite	$\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Bayerite} + 3\text{H}^+$	-8,6039 <sup>128</sup>
Corindon	$2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Corindon} + 6\text{H}^+$	-18,3121 <sup>152</sup>
	$\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-22,8833 <sup>152</sup>
	$\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-10,5945 <sup>152</sup>
	$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$	-4,9571 <sup>152</sup>

Tableau 7 : données thermodynamiques utilisées lors des calculs thermodynamiques effectués dans cette thèse (25°C)<sup>128 152</sup>.

Ces dernières observations sur l'absorbance sont en accord avec les données expérimentales et théoriques reportées sur la figure 31. Cette figure compare les concentrations totales aqueuses en aluminium obtenues expérimentalement à la solubilité en Aluminium en équilibre avec les phases minérales considérées (gibbsite, bayerite, boehmite obtenues avec les données thermodynamiques présentées dans le tableau 7). Ces courbes ont été calculées en effectuant des corrections de force ionique suivant la loi de Debye-Hückel étendue <sup>129</sup> (équation 13).

$$\log_{10} \gamma_i = -A_z^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba_0 \sqrt{I}} \right) + CI$$

**Équation 13 : coefficient d'activité ( $\gamma_i$ ) calculés d'après la loi de Debye-Hückel étendue <sup>129</sup>.**

Les coefficients utilisés par CHESS (à 25 °C) sont les suivants : A = 0,5085, B(\*10<sup>8</sup>) = 0,3281 et C = 0,04. Les valeurs de a<sub>0</sub> sont reportées dans le tableau 8. Cette loi est valable pour des forces ioniques inférieures à 0,1 M.

Espèce	a <sub>0</sub> (taille de l'ion en m)
Al <sup>3+</sup>	4,5.10 <sup>-10</sup>
Cl <sup>-</sup>	1,5.10 <sup>-10</sup>
H <sup>+</sup>	4,5.10 <sup>-10</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.10 <sup>-10</sup>
Na <sup>+</sup>	2.10 <sup>-10</sup>
Ca <sup>+</sup>	3.10 <sup>-10</sup>
H <sub>2</sub> O	1,5.10 <sup>-10</sup>

**Tableau 8 : taille des ions utilisée dans les calculs de correction ionique effectués avec CHESS <sup>152</sup>.**

Il faut cependant noter que ces données expérimentales ont été obtenues pour des temps de mise en contact avec une solution aqueuse de 14 jours alors que les spectres infrarouges ont été obtenus sur une échelle de temps allant de la minute à quelques heures. Cependant les mêmes tendances ont été observées avec des particules  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mises en contact avec des solutions aqueuses de différents pH pour des temps allant de 1 à 5 h <sup>130</sup>.

On constate à pH=3,3 que la concentration expérimentale est largement inférieure à la solubilité des phases considérées, d'où l'observation en infrarouge d'une modification de la surface du dépôt par des phénomènes de dissolution et d'hydratation.

À pH=4,5 l'aluminium présent en solution semble être à l'équilibre avec une phase solide. L'écart relativement faible entre les LogK de formation des boehmite, bayerite ou gibbsite (tableau 7) ne permet pas de prévoir la nature exacte de cette phase. L'analyse infrarouge nous indique cependant que cette phase est en fait de la boehmite.

À pH=7, on observe un phénomène de sursaturation qui doit conduire, après dissolution de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, à la précipitation d'une nouvelle phase plus ou moins amorphe, d'où l'origine du spectre d'absorption infrarouge mal défini.

## 5 Discussion et conclusion

La littérature rend compte de la complexité des phénomènes de transformation / précipitation des oxyhydroxydes d'aluminium. Il a déjà été observé que l'étape ultime de l'hydratation du corindon est la formation de la gibbsite<sup>130</sup>. Il a également été montré que la transformation d'une  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en solution aqueuse aboutissait majoritairement à la formation de bayerite pour des  $\text{pH} > 5$ <sup>131</sup>. La bayerite a aussi été identifiée comme étant la principale phase de transformation d'une  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en solution aqueuse<sup>132 179</sup>. Afin de terminer sur la complexité de ces transformations, d'autres travaux ont montré que la transformation d'une  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  en solution aqueuse ne dépend pas du pH mais des conditions d'hydratation<sup>133</sup>. La bayerite apparaît quand l'hydratation est réalisée sans agitation, alors que la boehmite apparaît lorsque la  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  est mise en contact avec une solution aqueuse sous circulation.

Comme ceci a déjà été observé<sup>130</sup>, il est possible de conclure que la modification des dépôts de corindon s'apparente, du moins à  $\text{pH}=3,3$ , à une boehmitisation, voire une bayeritisation de la surface suivant le schéma suivant :



Pour les pH supérieurs, si les données thermodynamiques ne permettent pas de trancher sur la formation d'une phase particulière (tableau 7), l'analyse infrarouge tend à prouver la formation d'une boehmite pour un pH de 4,5, alors que pour un  $\text{pH}=7$  ni la thermodynamique, ni la spectroscopie infrarouge ne permettent d'identifier clairement la ou les phases nouvellement formées.

