

**Étude de l'Effet de  
l'Adsorption de Polyols sur  
la Stabilité de l'Alumine  
en Conditions  
Hydrothermales**



## **Table des Matières**

---

<b>4.1 Adsorption de Polyols.....</b>	<b>136</b>
4.1.1 Effet de la longueur de la chaîne carbonée .....	137
4.1.2 Effet de la stéréochimie.....	140
4.1.3 Autres polyols en C6.....	142
<b>4.2 Adsorption du sorbitol .....</b>	<b>143</b>
4.2.1 Stabilité des matériaux sorbitol/alumine en conditions HT .....	143
4.2.2 Effet de la concentration .....	144
4.2.3 Quantité de sorbitol adsorbée.....	145
4.2.4 Caractérisation de solides sorbitol/alumine par spectroscopie IR.....	147
4.2.5 Isothermes d'adsorption du sorbitol sur alumine .....	150
<b>4.3 Impact de la morphologie des plaquettes d'alumine sur l'adsorption de polyols.....</b>	<b>157</b>
4.3.1 Caractérisation des morphologies .....	158
4.3.2 Adsorption de sorbitol et xylitol sur différentes aluminés .....	162
<b>Conclusion du Chapitre 4 .....</b>	<b>171</b>
<b>Références du Chapitre 4.....</b>	<b>173</b>



Les résultats du Chapitre 3 montrent que la meilleure protection de l'alumine en conditions hydrothermales est observée lors de l'ajout de saccharose directement dans la solution HT. Cette méthode est plus performante que le recouvrement de l'alumine par du carbone peu oxygéné. Plusieurs hypothèses mécanistiques sont avancées pour expliquer ce résultat, dont l'adsorption in situ d'espèces oxygénées. Ce phénomène de protection in situ a été étudié par Ravenelle et al.<sup>1</sup> dans le cas des polyols (Chapitre 1, p. 44-45). L'effet est attribué, selon les auteurs, à une forte adsorption de composés hydroxylés en surface de l'alumine formant une couche organique protectrice. De plus, contrairement aux sucres, les polyols sont stables en conditions HT, ce qui rend l'étude de leur adsorption plus aisée. Ce chapitre est consacré à l'étude de ce phénomène et de son intérêt pour synthétiser des supports de catalyseurs stables en conditions HT.

#### 4.1 Adsorption de Polyols

Dans la littérature, plusieurs travaux se sont intéressés à l'adsorption de polyols sur des solides aluminiques, notamment pour des applications concernant le procédé Bayer<sup>2-4</sup>. Ce dernier consiste à synthétiser de la gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) par des processus de nucléation-agglomération-croissance à partir de précurseurs d'aluminium ioniques en milieu fortement alcalin ( $\text{pH}=14$ ). Il a été observé que la présence de polyols inhibait la croissance des cristaux de gibbsite et que l'effet augmentait avec la longueur de la chaîne du polyol. Cet effet est attribué à une adsorption multidentate des polyols à chaînes longues en surface des nanocristallites de gibbsite, empêchant ainsi leur croissance. Plus récemment, Ravenelle et al.<sup>1</sup> ont montré que l'hydratation de l'alumine en boehmite en conditions HT était totalement prévenue en présence de sorbitol, polyol linéaire de formule  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (0,5 g d'alumine dans 30 mL d'une solution aqueuse à 50 g/L de sorbitol, 200°C, 10 h). Ces résultats se sont avérés très reproductibles dans nos conditions (5 g d'alumine dans 100 mL de solution). La Figure 4. 1 présente le diffractogramme après un traitement HT de 10 h à 200°C de l'alumine dans une solution aqueuse de sorbitol. Afin de rester cohérent avec les résultats concernant l'adsorption/polymérisation de saccharose en conditions HT, la teneur en sorbitol ajoutée correspond à la teneur en sucre ajoutée dans le Chapitre 3 en considérant le nombre de moles de carbone introduit en solution.

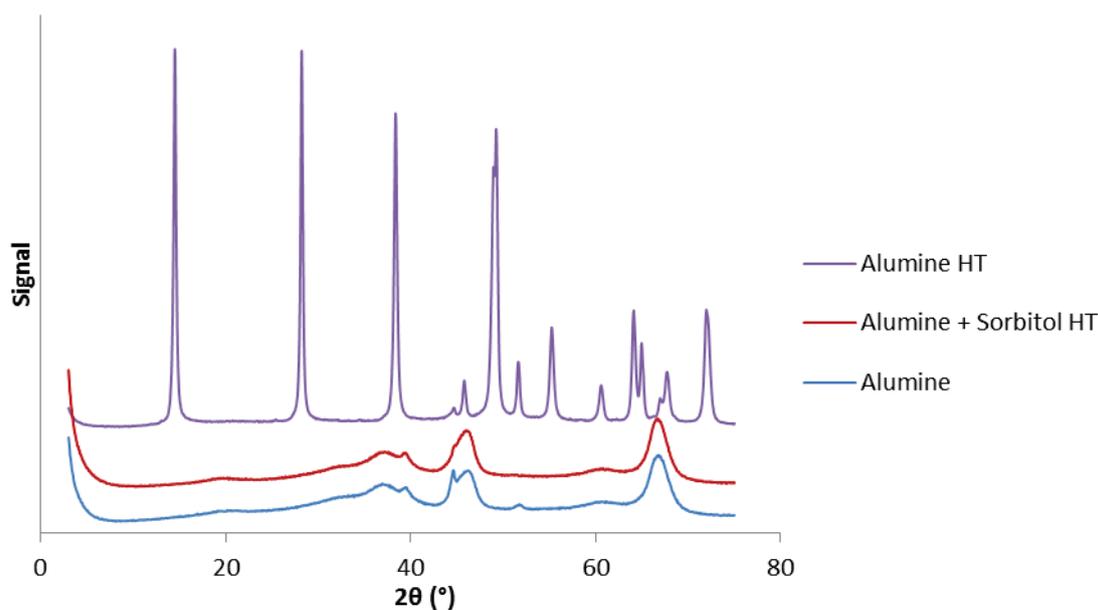


Figure 4. 1 Diffractogrammes d'alumine avant et après traitement hydrothermal de 10 h à 200°C dans de l'eau pure et dans une solution aqueuse de sorbitol à 25 g/L (5 g  $Al_2O_3$ , 100 mL de solution).

#### 4.1.1 Effet de la longueur de la chaîne carbonée

Pour accéder à une meilleure compréhension de ce phénomène, plusieurs polyols de natures diverses sont testés dans les mêmes conditions.

Le premier paramètre évalué est la longueur de la chaîne carbonée de polyols linéaires. Cinq polyols linéaires composés d'une chaîne carbonée allant de deux à six atomes de carbone (du C2 au C6 respectivement : éthylène glycol, glycérol, thréitol, xylitol et sorbitol) sont testés. Les produits sont introduits à isomasse (isomole de carbone), le rapport massique polyol/alumine étant égal à 0,5 (2 g de polyol pour 4 g d'alumine dans 80 mL d'eau déionisée). Les résultats sont présentés sur la Figure 4. 2. A la différence du saccharose, les polyols sont tous stables dans les conditions HT. Les phases liquides récupérées après test sont toujours limpides et présentent un pH neutre. Le solide récupéré est également toujours d'une couleur blanche (une coloration jaune très légère a été observée après séchage dans certains cas).

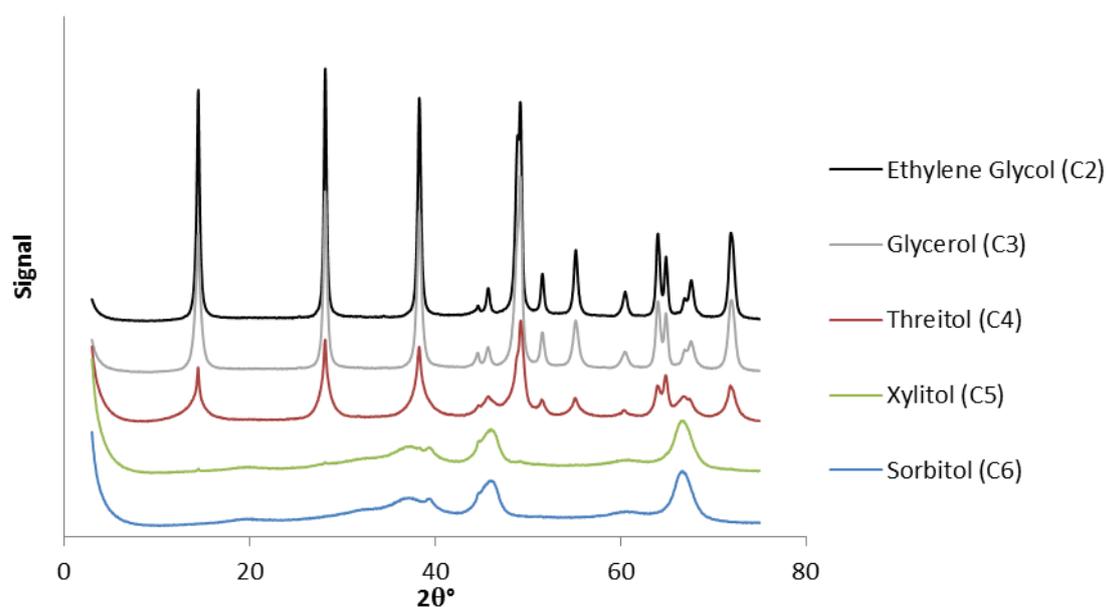
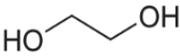
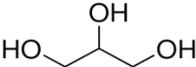
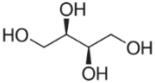
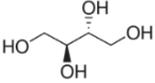
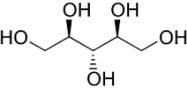
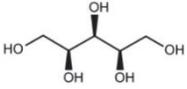
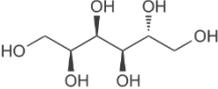
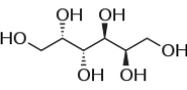
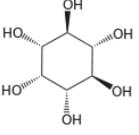
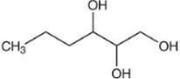
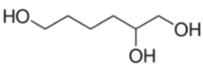
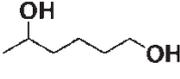


Figure 4. 2 Diffractogrammes d'alumine après traitement hydrothermal de 10 h à 200°C dans une solution aqueuse à 25 g/L de différents polyols.

L'effet protecteur augmente avec la longueur de la chaîne carbonée. Une protection quasi-totale est observée dans les cas du xylitol et du sorbitol (Figure 4. 2, Tableau 4. 1). Ces résultats sont en accord avec les résultats de Ravenelle et al.<sup>1</sup> Selon ces auteurs, un polyol à longue chaîne carbonée (sorbitol) pourrait s'adsorber par l'intermédiaire de plusieurs OH vicinaux (adsorption multidentate) créant ainsi une interaction forte entre le polyol et l'alumine. Pour les polyols à chaînes plus courtes (C2, C3, C4), on peut émettre deux hypothèses sur la raison pour laquelle ils ne permettent pas une bonne protection de l'alumine : ils ne s'adsorbent pas fortement et sont facilement désorbés par l'eau ou alors ils s'adsorbent, mais cette adsorption est insuffisante pour empêcher l'attaque de l'eau à la surface de l'alumine. La première hypothèse est vraisemblablement la plus juste. Il doit exister une compétition d'adsorption entre l'eau et les polyols<sup>5</sup>, les polyols à chaînes courtes étant déplacés par les molécules d'eau contrairement aux polyols à chaînes longues qui s'adsorbent plus fortement et de manière irréversible. Cette hypothèse est de plus appuyée par les travaux de Copeland et al<sup>6</sup>. concernant l'adsorption du glycérol et de l'éthylène glycol sur alumine en présence d'eau. Leurs résultats montrent qu'en phase gazeuse, à température ambiante et en présence d'une pression partielle d'eau, le glycérol reste adsorbé en surface de l'alumine contrairement à l'éthylène glycol qui peut être déplacé par l'eau.

Tableau 4. 1 Liste des polyols testés et teneurs en boehmite formée après traitement HT de 10 heures dans une solution à 25 g/l de différents polyols (t = thréo, e = érythro)

Additif	Représentation de Cram	Stereochimie	Teneur en boehmite après traitement HT*
Aucun		-	100%
Ethylène glycol		-	>95%
Glycérol		-	>80%
Thréitol		thréo (t)	54%
Erythritol		érythro (e)	>80%
Ribitol		e-e	>80%
Xylitol		t-t	<2%
Sorbitol		t-t-e	<2%
Dulcitol		t-e-t	<2%
<i>myo</i> -Inositol		-	>80%
1,2,3-Hexanetriol		-	>95%
1,2,6-Hexanetriol		-	>95%
1,5-Hexanediol		-	>95%

\*: les teneurs en boehmite affichées dans le Tableau 4.1 ne sont pas aussi précises que les valeurs calculées dans le Chapitre 3. En effet, la boehmite formée après traitement HT dans un milieu contenant des polyols n'est pas sous la même forme que la boehmite formée dans un milieu 100% aqueux. Les diffractogrammes indiquent que la taille des cristallites ainsi que leur forme sont significativement différentes (Figure 4. 2). Cet effet de la présence des polyols sur la précipitation de cristaux de boehmite a été étudié par Chiche et al<sup>7</sup>. La calibration de la méthode de calcul de la teneur en boehmite par DRX ayant été effectuée uniquement pour une boehmite formée dans l'eau pure à 200°C (Chapitre 2, p75-76), elle ne permet pas de quantifier précisément la proportion de boehmite de ces matériaux.

#### 4.1.2 Effet de la stéréochimie

Le deuxième paramètre évalué concerne la stéréochimie des polyols. Un effet important de la stéréochimie a été constaté par van Brownswijk et al. sur l'adsorption de polyols en surface de solides aluminiques (allotrope non défini dans l'article)<sup>2,3</sup>. Les auteurs ont montré que l'adsorption était d'autant plus favorisée que le polyol possédait des séquences thréo successives (Figure 4. 3)<sup>2</sup>. Pour rappel, une configuration thréo correspond à deux groupements hydroxyles placés de part et d'autre de la projection de Fisher d'une molécule, une séquence thréo-thréo est donc une alternance de trois groupes hydroxyles en projection thréo.

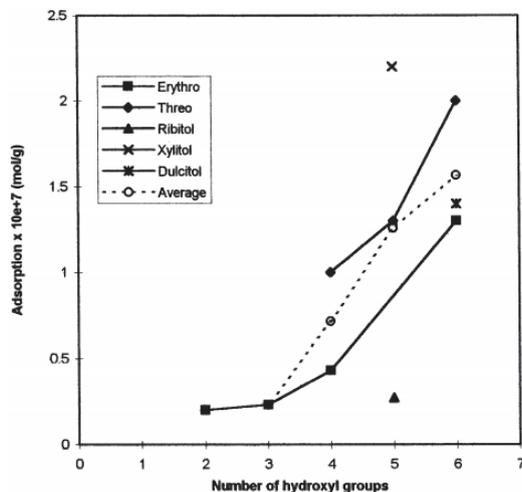
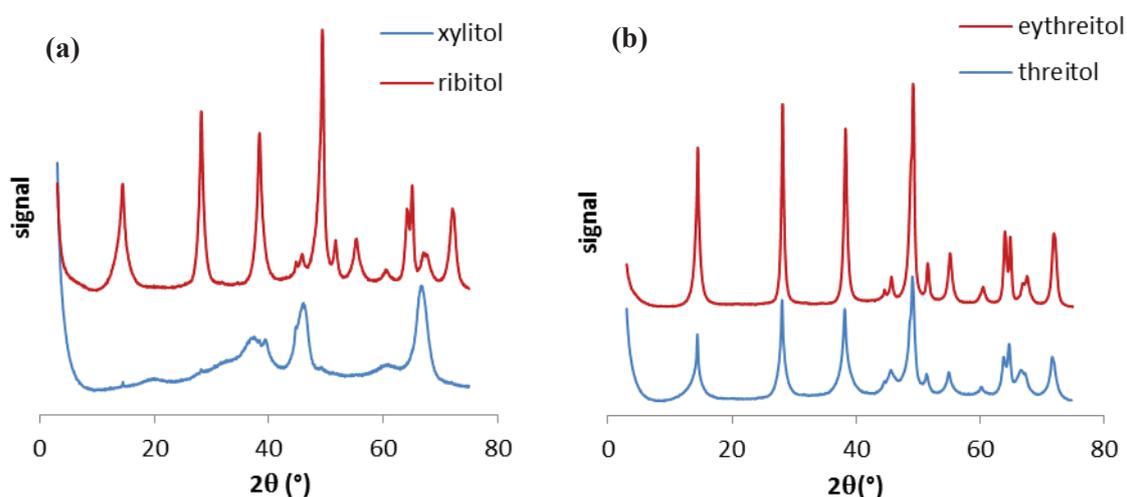


Figure 4. 3 Relation entre l'adsorption de polyols sur alumine et la structure du polyol en termes de nombre de groupes hydroxyles et de stéréochimie (érythro : 2,3-butanediol, glycérol, méso-érythritol, D-mannitol ; thréo : thréitol, D-arabinitol, D-sorbitol ; COP : T = 22°C, 10 g alumine dans 50 mL d'une solution alcaline d'aluminate de sodium)<sup>2</sup>

Dans notre étude, l'effet de la stéréochimie sur l'adsorption/la stabilité a été évalué avec des polyols comportant le même nombre d'atomes de carbone et des stéréochimies variables

(Tableau 4. 1) : l'érythritol vs. thréitol (C4), le ribitol vs. xylitol (C5) et le dulcitol vs. sorbitol (C6). Comme leurs noms l'indiquent, les deux polyols en C4 sont respectivement de type thréo pour le thréitol et érythro pour l'érythritol. Le ribitol possède deux enchainements érythro, alors que le xylitol est entièrement de configuration thréo. Enfin, le dulcitol est de configuration thréo-érythro-thréo (t, e, t) alors que le sorbitol est de configuration thréo-thréo-érythro (t, t, e).

Les résultats de stabilité HT de l'alumine en présence de ces stéréoisomères sont présentés sur la Figure 4. 4 et dans le Tableau 4. 1. L'effet protecteur du thréitol est plus prononcé que celui de l'érythritol (54% vs 81% de boehmite formée après traitement HT). La protection n'est cependant pas totale, indiquant qu'une seule séquence thréo n'est pas suffisante pour accéder à une adsorption suffisamment forte. Cet impact de la stéréochimie est encore plus visible en comparant les résultats obtenus avec le ribitol et le xylitol (Figure 4. 4-(a)). Une protection totale est observée en présence de xylitol, alors qu'en présence de ribitol la phase boehmite est largement majoritaire après le traitement. L'effet protecteur du ribitol est même moins prononcé que celui du thréitol (Tableau 4. 1), ce qui montre que l'impact de la stéréochimie est peut être même plus important que celui de la longueur de la chaîne carbonée. Enfin, dans le cas des polyols en C6, aucune différence entre le dulcitol et le sorbitol n'a pu être décelée. On observe moins de 2% de boehmite formée dans les deux cas. Les configurations des deux polyols utilisés sont sans doute trop similaires pour différencier leurs effets dans cette gamme de concentration. Globalement, le comportement observé dans notre étude est cohérent avec les données relatées par Van Bronswijk et al. dans des conditions drastiquement différentes (Figure 4. 3)<sup>2,3</sup>.



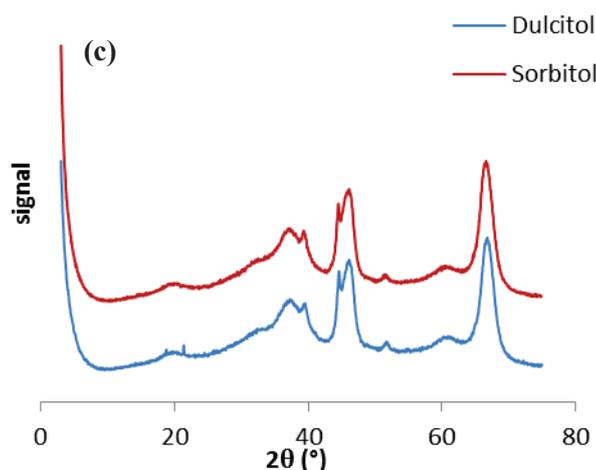


Figure 4. 4 Diffractogrammes d'alumine après un traitement HT de 10 h à 200°C dans des solutions aqueuses de 25 g/L de différents polyols.

### 4.1.3 Autres polyols en C6

Pour terminer cette étude, d'autres polyols en C6 ont été évalués puisque dans l'étude précédente, l'effet protecteur le plus important a été observé avec des polyols de cette longueur de chaîne carbonée (et avec le xylitol). Les paramètres évalués ici sont : la labilité de la molécule, l'importance de l'encombrement stérique avec un polyol cyclique (inositol), et l'importance de la densité de groupes OH et de leur positionnement dans la chaîne carbonée avec trois polyols linéaires : deux hexanetriols (1,2,3- et 1,2,6-) et un hexanediol (1,5-). Pour cette troisième série, les concentrations en polyols ajoutées sont inférieures à celles des tests précédents en raison du prix élevé des produits utilisés. Cependant, il sera montré par la suite que les concentrations utilisées sont largement en excès par rapport aux gammes de concentrations minimales nécessaires pour observer une protection totale de l'alumine dans le cas du sorbitol ou du xylitol, ce qui laisse supposer qu'une augmentation des concentrations n'aurait pas engendré de différences significatives sur les résultats.

Dans les quatre cas, l'effet protecteur s'est avéré très faible (Figure 4. 5 et Tableau 4. 1) avec un pourcentage de boehmite formée supérieur à 80%. Ces résultats confirment l'importance du nombre et du positionnement des groupes OH en interaction potentielle avec la surface de l'alumine dans les mécanismes d'adsorption. La présence de ponts 1,2,3 sur un polyol en C6 n'est pas suffisante pour expliquer les mécanismes d'adsorption. La flexibilité de la chaîne est également un paramètre important puisque aucune protection n'est observée

avec l'inositol cyclique. On peut aussi penser que l'encombrement stérique des groupes OH qui ne sont pas en interaction avec la surface joue un rôle non négligeable.

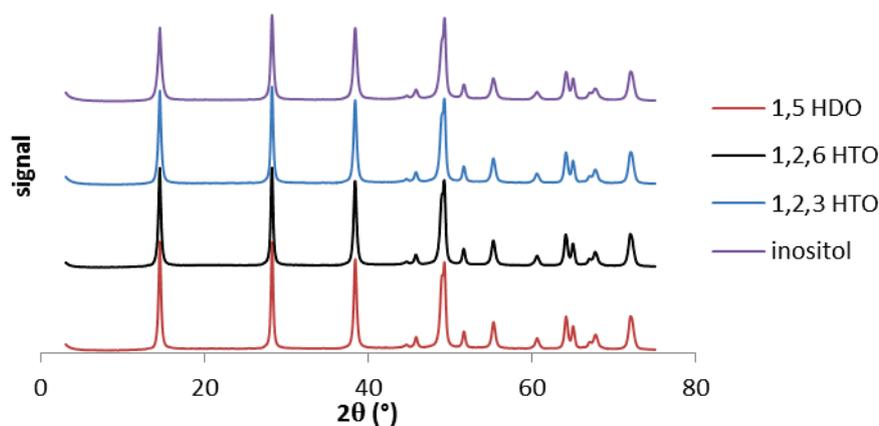


Figure 4. 5 Diffractogrammes d'alumine après traitement hydrothermal de 10 h à 200°C dans une solution aqueuse 12,5 g/L de 1,5-hexanediol (rouge), 1,2,6-hexanetriol (noir), 1,2,3-hexanetriol (bleu) et inositol (violet).

Les résultats de cette partie indiquent que pour protéger efficacement l'alumine de l'hydratation, le composé adsorbé le plus simple doit être composé d'une chaîne carbonée linéaire d'au moins cinq carbones et contenir au minimum 5 groupements hydroxyles dont au moins deux en configuration thréo. Ces résultats permettent de compléter les observations de Abi Aad qui a initié une étude similaire dans ses travaux de thèse<sup>13</sup>.

## 4.2 Adsorption du sorbitol

Le paragraphe précédent montre que le sorbitol et le xylitol conduisent à l'effet protecteur le plus important. On peut penser que les mécanismes de protection engagés sont les mêmes pour ces deux polyols. Afin de mieux les comprendre, une étude consacrée à l'adsorption du sorbitol sur alumine est proposée dans les paragraphes suivants.

### 4.2.1 Stabilité des matériaux sorbitol/alumine en conditions HT

Les résultats de Ravenelle et al.<sup>1</sup>, appuyés par les observations précédentes, indiquent une interaction forte entre le sorbitol et l'alumine lors d'un traitement HT. Dans leur article, Ravenelle et al. parlent d'une adsorption de type irréversible. Afin d'évaluer la force de cette interaction, un second traitement HT (dans de l'eau distillée pure) a été appliqué à

l'échantillon sorbitol/alumine (récupéré par centrifugation après traitement de l'alumine à 200°C dans une solution aqueuse de sorbitol à 25 g/L et séché à 100°C pendant une nuit).

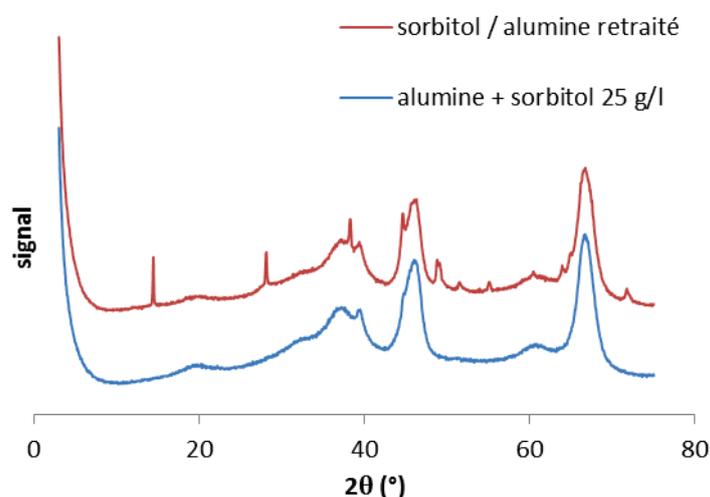


Figure 4. 6 Diffractogrammes d'alumine après traitement hydrothermal de 10 h à 200°C dans une solution aqueuse à 25 g/L de sorbitol et diffractogramme du composé sorbitol/alumine (issu du premier traitement) après avoir subi un second traitement HT dans de l'eau pure

Comme observé sur la Figure 4. 6, l'échantillon est capable de subir un second traitement hydrothermal sans formation significative de boehmite. Ce résultat confirme l'hypothèse d'une adsorption très forte du sorbitol. On remarque tout de même l'apparition de raies très faibles aux positions spécifiques de la boehmite indiquant que l'adsorption du sorbitol n'est pas totalement irréversible.

#### 4.2.2 Effet de la concentration

L'effet de la concentration est étudié en réalisant des tests de stabilité HT d'une durée de 10 heures dans différentes solutions aqueuses de sorbitol de concentrations décroissantes. Le but est de déterminer à partir de quelle concentration l'effet protecteur disparaît. La Figure 4. 7 présente des diffractogrammes d'alumine après traitement HT en présence de sorbitol pour des concentrations de 4, 2, 1, et 0,5 g/L. Lorsque la concentration est supérieure à 2 g/L, la phase boehmite n'est pas détectée. Pour une concentration plus faible de 1 g/L, la phase boehmite est clairement visible. La concentration seuil en sorbitol nécessaire pour observer une protection totale se situe donc entre 2 et 4 g/L (pour 2 g d'alumine dans 50 mL de solution).

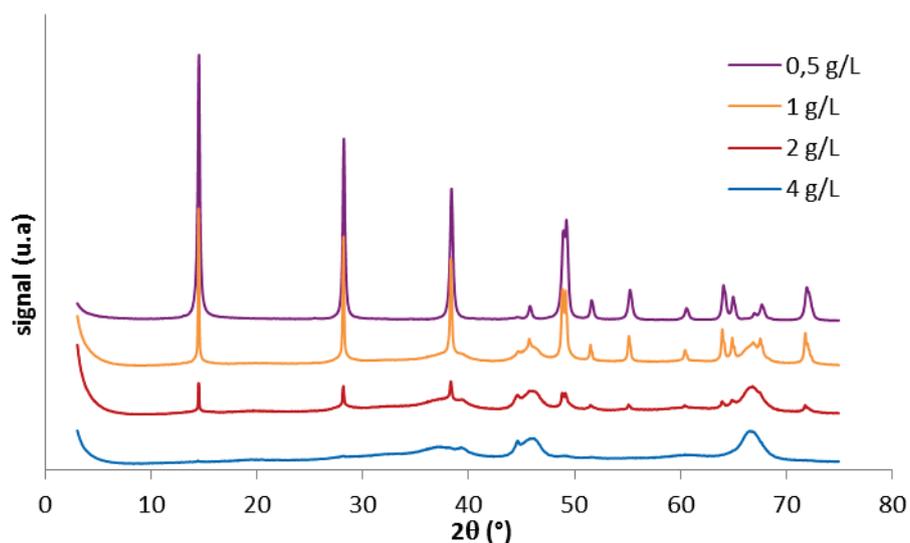


Figure 4. 7 Diffractogrammes d'alumine après traitement hydrothermal de 10 h à 200°C dans une solution aqueuse de sorbitol à différentes concentrations (pour 2 g d'alumine dans 50 mL de solution).

### 4.2.3 Quantité de sorbitol adsorbée

Afin de déterminer la quantité de sorbitol adsorbée en surface, des analyses HPLC des solutions après test ont été effectuées. La teneur en sorbitol est calculée par différence des concentrations avant et après traitement HT (Chapitre 2, p. 73-74). Les résultats sont présentés sur la Figure 4. 8. Dans toutes les solutions récupérées après traitement HT, seul le sorbitol est détecté par HPLC confirmant que ce composé ne réagit pas dans les conditions du test.

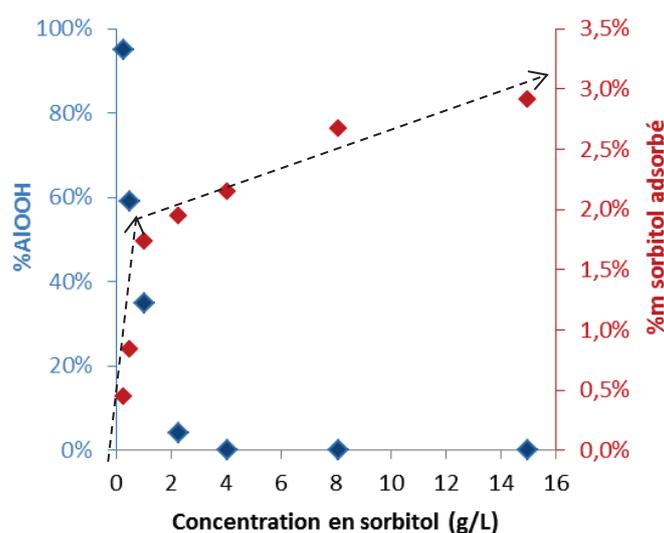


Figure 4. 8 Evolution de la teneur adsorbée en sorbitol et de la proportion de boehmite formée après traitement HT en fonction de la concentration initiale en sorbitol..

Tableau 4. 2 Teneurs massiques en sorbitol adsorbé et teneurs en boehmite formée après traitement HT de 10 h à 200°C d'alumine dans une solution aqueuse de sorbitol à différentes concentrations.

Concentration (g/L)	%m sorbitol <sup>1</sup>	% AlOOH
0,25	0,45%	95
0,5	0,84%	59
1	1,73%	35
2	1,94%	4
4	2,15%	0
8	2,67%	0
15	2,91%	0

<sup>1</sup>déterminé par HPLC et correspondant à  $m_{\text{sorbitol adsorbé}}/m_{\text{alumine}}*100$

Pour les concentrations en sorbitol les plus faibles ( $C < 2$  g/L), la quantité de sorbitol adsorbée augmente fortement avec la concentration pour atteindre environ 2%<sub>m</sub> (20 mg/g d'alumine). A partir de 2 g/L environ, la teneur en sorbitol augmente plus faiblement pour atteindre 3 %<sub>m</sub> à 15 g/L. Sur la Figure 4. 8 sont également présentées les teneurs en boehmite formée après test pour ces différentes concentrations. Comme discuté précédemment, la proportion de boehmite formée diminue avec la concentration initiale dans la solution et une protection totale est observée aux concentrations supérieures ou égales à 4 g/L. Une corrélation directe peut être faite entre la teneur en boehmite formée et la teneur en sorbitol adsorbée. Lorsque la quantité de sorbitol adsorbée est supérieure à 2%<sub>m</sub>, la dissolution de l'alumine est évitée. De plus, à partir de cette teneur, l'augmentation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration est beaucoup moins importante.

Si l'on considère une adsorption du sorbitol « à plat », c'est-à-dire avec une conformation linéaire et les groupements hydroxyles de séquence thréo orientés vers la surface, une molécule de sorbitol occupe une surface projetée d'environ 60 Å<sup>2</sup>. Cette valeur a été déterminée à l'aide d'un descripteur moléculaire (Molecular Shadow) du logiciel molecular studio. Une teneur de 2%<sub>m</sub> de sorbitol correspond à une densité de sorbitol adsorbée de 0,33 molécule/nm<sup>2</sup>, soit un taux de recouvrement d'environ 20% de la surface de

l'alumine. **Cette donnée indique que malgré le fait que l'alumine soit très bien protégée de l'hydratation en conditions hydrothermales, la majeure partie de sa surface n'est pas recouverte par le sorbitol.** Cela laisse supposer que le sorbitol s'adsorbe préférentiellement sur certains sites et que ces sites, ou du moins une partie de ces sites, sont à l'origine de la dissolution de l'alumine en conditions HT. Différents sites d'adsorption semblent donc être présents en surface de l'alumine : des sites d'adsorption que l'on appellera « primaires » qui sont saturés dès lors que 2%*m* sorbitol sont adsorbés, et des sites d'adsorption que l'on appellera « secondaires » qui nécessitent des concentrations en sorbitol plus importantes. Ces sites dits « secondaires » sont probablement de même nature que les sites « primaires » mais pourraient être moins accessibles en raison de la présence de sorbitol sur des sites adjacents. Afin de protéger l'alumine de sa dissolution en conditions HT, une idée serait donc de saturer les sites d'adsorption primaires. Ce résultat peut être comparé aux travaux de Watling concernant la synthèse de gibbsite en présence de polyols<sup>3</sup>. Ces derniers suggèrent une adsorption spécifique des polyols sur certains sites de surface de la gibbsite à l'origine des phénomènes de croissance cristalline.

#### **4.2.4 Caractérisation de solides sorbitol/alumine par spectroscopie IR**

Afin d'identifier les sites supposés d'adsorption « primaires », des analyses IR des hydroxyles (IR-OH) des solides sorbitol/alumine ont été effectuées. La spectroscopie IR des hydroxyles permet d'étudier la structure de surface de l'alumine. Les bandes d'élongation peuvent être attribuées à différents types d'hydroxyles, selon l'haptacité de l'atome d'oxygène (*i.e.* le nombre d'atomes d'aluminium auquel il est lié). L'attribution des différentes bandes OH, déjà donnée dans le Chapitre 2 (p. 82-83), est rappelée dans le Tableau 4. 3 et illustrée sur la Figure 4. 9.

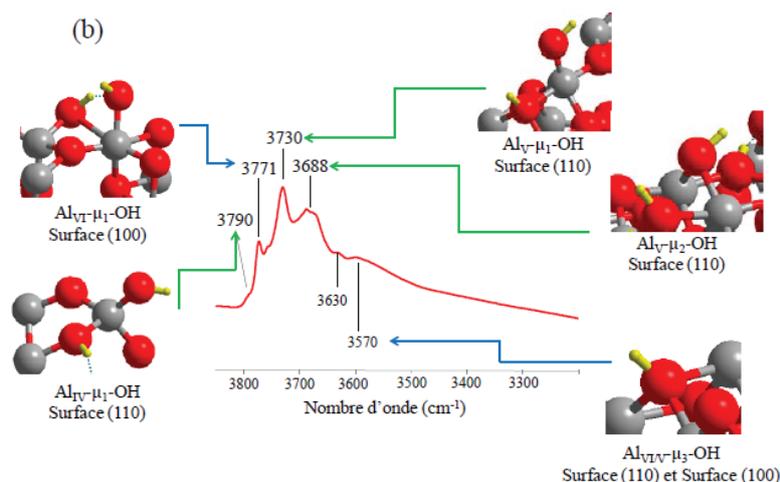


Figure 4. 9 Spectre FTIR d'une alumine gamma traitée à 450°C sous vide secondaire<sup>8</sup>. Schématisation de certains sites et attribution des bandes selon le modèle de Digne et al<sup>9</sup>.

Tableau 4. 3 Fréquences de vibration des différents OH de l'alumine gamma. L'attribution et les fréquences calculées sont données selon le modèle de Digne et al.<sup>9</sup>

$\nu_{\text{exp}}$ (cm <sup>-1</sup> )	Surface	Attribution	$\nu_{\text{calc}}$ (cm <sup>-1</sup> )
<b>3800-3785</b>	110	HO- $\mu_1$ -Al <sub>IV</sub>	3842
<b>3780-3760</b>	100	HO- $\mu_1$ -Al <sub>VI</sub>	3777
<b>3755-3740</b>	111	HO- $\mu_3$ -Al <sub>VI</sub>	3757
<b>3735-3730</b>	110	HO- $\mu_1$ -Al <sub>V</sub>	3736
	111	HO- $\mu_2$ -Al <sub>V</sub>	3732
	111	HO- $\mu_1$ -Al <sub>VI</sub>	3713
<b>3710-3690</b>	110	HO- $\mu_2$ -Al <sub>VI</sub>	3707
	111	HO- $\mu_2$ -Al <sub>VI</sub>	3690
	111	HO- $\mu_2$ -Al <sub>VI</sub>	3640
<b>3650-3590</b>	100	HO- $\mu_3$ -Al <sub>VI</sub>	3589

Les essais sont réalisés sur l'alumine seule et sur un composé 2%<sub>m</sub> sorbitol/alumine obtenu après adsorption à 200°C en conditions hydrothermales. Du fait de la décomposition thermique du sorbitol, le prétraitement appliqué aux échantillons est fixé à 200°C. La Figure 4. 10 présente les spectres obtenus pour l'alumine seule et pour le matériau 2%<sub>m</sub>

sorbitol/alumine après un prétraitement de 10 h à 200°C sous vide secondaire. Pour l'échantillon contenant du sorbitol, une forte contribution des groupes OH du sorbitol entre 2800 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  est présente. Pour les nombres d'onde supérieurs, les bandes des OH de l'alumine sont encore visibles. Il semblerait que les groupes OH de type  $\mu_1$  soient plus impactés que les OH  $\mu_2$  (Figure 4. 11). Pour cette température de prétraitement, il est difficile de différencier les bandes de ces différents OH- $\mu_1$ . On ne peut donc pas tirer de conclusions quant à l'adsorption sélective ou non du sorbitol. On peut néanmoins affirmer que le sorbitol ne recouvre pas entièrement la surface de l'alumine, ce qui est cohérent avec les conclusions précédentes. En dehors de l'analyse IR, il est difficile de trouver une méthode de caractérisation directe permettant d'identifier les sites d'adsorption « primaires ». Dans la section 4.3, une étude par caractérisation indirecte sera proposée en utilisant des alumines à densité de sites d'adsorption variable.

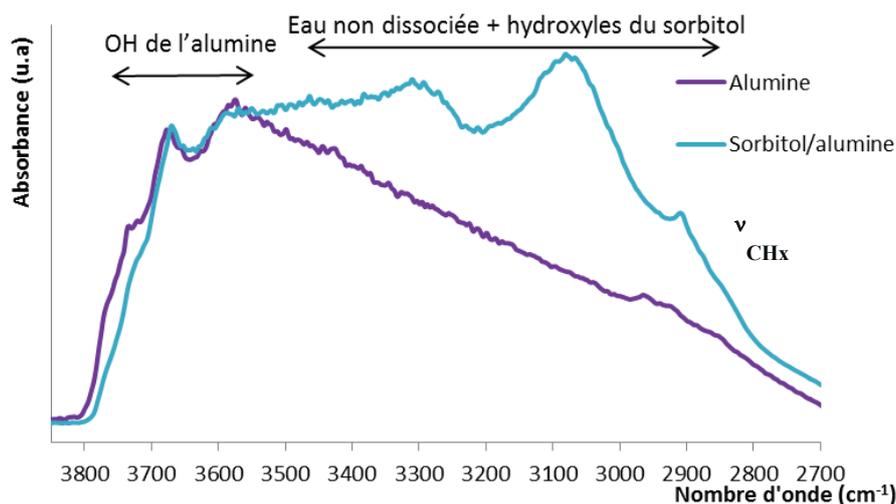


Figure 4. 10 Spectres IR de l'alumine et d'un échantillon sorbitol/alumine préparé par adsorption de sorbitol en conditions HT, après un prétraitement de 10 h à 200°C sous vide secondaire

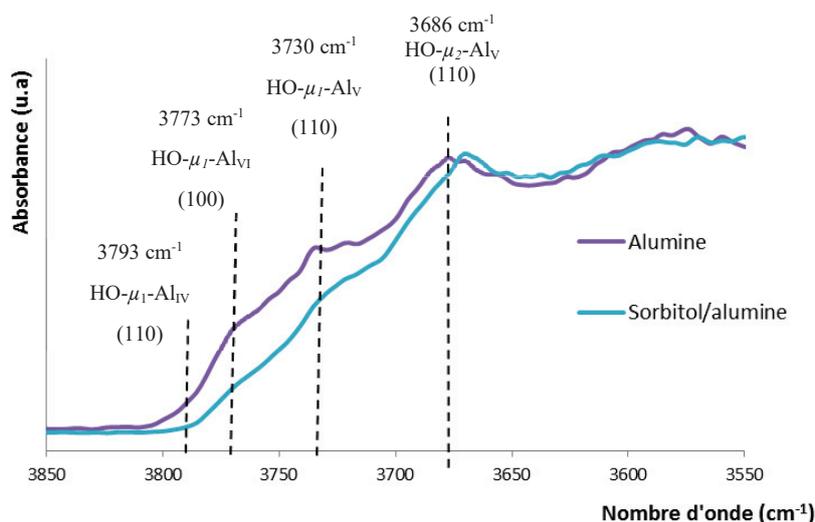


Figure 4. 11 Spectres IR dans la région des hydroxyles de l'alumine et d'un échantillon sorbitol/alumine préparé par adsorption de sorbitol en conditions HT, après un prétraitement de 10 h à 200°C sous vide secondaire.

#### 4.2.5 Isothermes d'adsorption du sorbitol sur alumine

##### a) Isotherme à 200°C

Dans les résultats présentés précédemment, une proportion variable de boehmite est formée après un traitement HT de 10 h lorsque du sorbitol est présent dans la solution avec une concentration inférieure à 4 g/L. Dans ce cas, il est impossible d'évaluer l'impact de la boehmite formée sur la quantité de sorbitol adsorbée (déterminée après test). Autrement dit, la teneur en sorbitol adsorbée déterminée par HPLC lors des adsorptions aux concentrations inférieures à 4 g/L peut provenir d'une adsorption sur l'alumine et/ou sur la boehmite formée sans distinction possible. De ce fait, les teneurs en sorbitol adsorbées déterminées aux faibles concentrations pourraient s'avérer inexactes si l'on veut considérer uniquement l'adsorption sur alumine. Afin de s'affranchir de ce problème, des isothermes d'adsorption du sorbitol ont été effectuées en réduisant la durée du traitement de 10 heures à 5 minutes. Après un traitement de 5 minutes, la teneur en boehmite formée est considérée comme presque négligeable et l'adsorption du sorbitol peut être intégralement attribuée à l'alumine.

La Figure 4. 12 présente l'isotherme d'adsorption du sorbitol sur alumine à 200°C pour une durée de 5 min. L'allure de la courbe obtenue est semblable à celle des tests avec une durée de 10 h. On note l'apparition d'un palier d'adsorption autour de 0,33 sorbitol/nm<sup>2</sup> (pour une concentration à l'équilibre de 3 g/L). **Ce résultat indique que l'équilibre est atteint très rapidement et donc que la durée du traitement n'a pas d'impact significatif sur la**

**quantité de sorbitol adsorbée au palier.** Van Bronswijk et al. ont également observé ce phénomène lors de l'adsorption de polyols sur alumine à 22°C<sup>2</sup>. Pour les résultats aux faibles concentrations ( $C < 4$  g/L), l'augmentation de la quantité adsorbée est plus faible que lors des tests de 10 h, ce qui confirme qu'une partie du sorbitol était bien adsorbée par la boehmite lors de ces tests. Cependant, les différences restent relativement faibles avec l'apparition du palier d'adsorption dans les mêmes zones de concentration (autour de 4 g/L), la proportion de sorbitol adsorbée par la boehmite étant donc bien négligeable devant l'adsorption de l'alumine. Les erreurs relatives sont très importantes aux concentrations les plus élevées, mais sont également non négligeables aux concentrations les plus faibles (voir Chapitre 2, p. 74). Globalement, les points restent cohérents entre eux, ce qui est rassurant sur la fiabilité de la méthode expérimentale choisie.

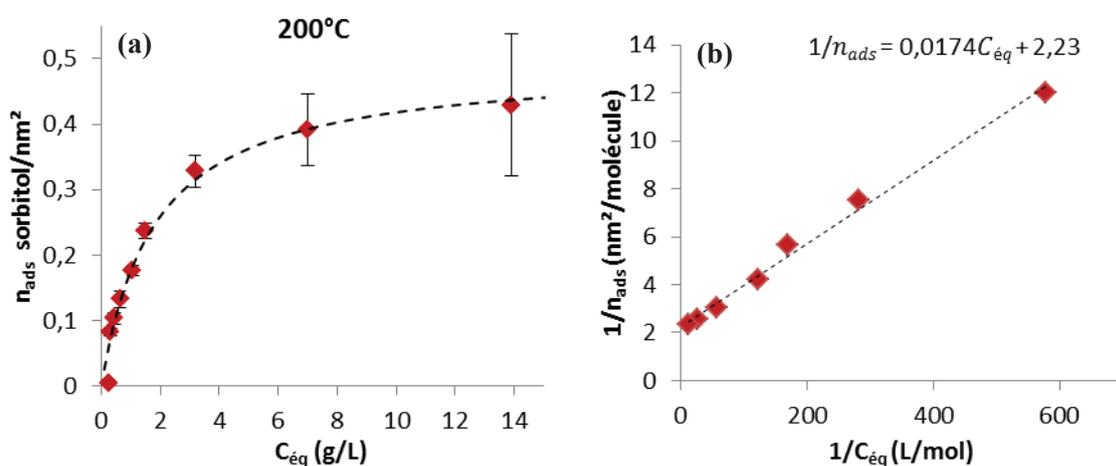


Figure 4. 12 (a) Isotherme d'adsorption à 200°C du sorbitol sur alumine (durée du traitement = 5 minutes). La courbe pointillée correspond à la modélisation des données selon l'équation de Langmuir. (b) Linéarisation de l'isotherme d'adsorption selon la méthode de Hanes-Woolf.

L'isotherme peut être modélisée comme une isotherme de Langmuir :

$$\frac{n_{ads}}{n_{\infty}} = \frac{kC_{\acute{e}q}}{1 + kC_{\acute{e}q}}$$

avec  $k$  = constante d'équilibre de Langmuir caractéristique de l'énergie d'adsorption (L/mol),

$C_{\acute{e}q}$  = concentration à l'équilibre (mol/L)

$n_{\infty}$  = quantité maximale de sorbitol adsorbée à la monocouche  
(molécule/nm<sup>2</sup>).

Cette équation peut être linéarisée, la méthode la plus utilisée étant la méthode de Hanes-Woolf (Figure 4. 13) :

$$\frac{1}{n_{ads}} = \frac{1}{n_{\infty}} + \frac{1}{kn_{\infty}} \times \frac{1}{C_{\acute{e}q}}$$

En traçant la courbe  $\frac{1}{n_{ads}} = f(C_{\acute{e}q})$  les deux constantes  $n_{\infty}$  et  $k$  sont déduites par régression linéaire. Cette méthode donne globalement de bons résultats mais présente un inconvénient. Les points obtenus aux faibles concentrations ont une importance très forte sur la linéarisation. En effet, comme on peut le constater sur la Figure 4. 12-(b), le point à plus faible concentration domine l'ajustement. Généralement, ces points ne sont pas les plus précis et sont soumis à une erreur relative élevée. D'autres méthodes de linéarisation existent qui permettent de pondérer l'importance de ces points sur la linéarisation<sup>10</sup>. Pour toutes les isothermes présentées dans ce chapitre, le traitement de données a été effectué selon la méthode des moindres carrés (via l'outil solveur d'Excel). Pour l'isotherme à 200°C, on trouve  $k = 101$  L/mol et  $n_{\infty} = 0,49$  molécule/nm<sup>2</sup>. Ces valeurs peuvent être comparées aux résultats de Chiche et al. concernant l'adsorption de xylitol sur boehmite<sup>7</sup>. Leurs travaux ont permis de déterminer une constante  $k$  de 2,06 L/mol soit environ 50 fois plus faible que la valeur obtenue ici, la quantité adsorbée à l'équilibre dans des gammes de concentration équivalentes (12 g /L) étant également beaucoup plus faible (0,1 xylitol/nm<sup>2</sup> dans leurs travaux contre 0,43 sorbitol/nm<sup>2</sup> ici, soit un facteur 4 environ). Ces résultats ne sont pas surprenants : ils confirment que l'adsorption des polyols sur boehmite est beaucoup moins importante que sur alumine gamma. Ces résultats sont également comparables aux données reportées par Van Brownski et al<sup>2</sup>. Ces derniers reportent une valeur de  $k$  de 4320 L/mol pour l'adsorption du sorbitol, soit une constante de Langmuir plus de 30 fois supérieure à la valeur déterminée ici. Cependant, leur travaux se sont focalisés sur l'adsorption aux très faibles concentrations ( $C_{max}$  utilisée = 0,0007 mol/L soit 0,12 g/L) qui correspond seulement aux premiers points des isothermes présentées ici, ce qui pourrait expliquer cette différence.

#### b) Autres températures

Une étude de l'impact de la température du traitement sur l'adsorption du sorbitol a été effectuée avec six températures supplémentaires : 25, 50, 75, 100, 150 et 175 °C. Comme

discuté précédemment, la durée du palier d'adsorption ne semble pas impacter significativement la quantité adsorbée. Par précaution, la durée du traitement est tout de même fixée à 5 min pour les températures supérieures ou égales à 150°C mais est augmentée à 30 min pour les autres températures. En effet, pour les traitements aux températures inférieures à 150°C, la dissolution de l'alumine est très lente, rendant négligeable la proportion de boehmite formée pour des traitements de quelques heures<sup>11</sup>. Les résultats sont exposés sur la Figure 4. 13. Pour toutes les températures considérées, les allures des isothermes d'adsorption sont similaires avec une augmentation rapide de la quantité adsorbée entre 0 et 3 g/L, puis un ralentissement pour les concentrations supérieures. Une différence est néanmoins observable entre les résultats obtenus aux températures supérieures ou égales à 150°C (150, 175 et 200°C) et les autres. En effet, à partir de 150°C, la quantité adsorbée au plateau (valeur de  $n_{\infty}$ , Tableau 4. 4) augmente significativement puis reste stable entre 150 et 200°C. Comme le montrent les barres d'erreurs relatives, les valeurs au plateau sont soumises à une forte incertitude. Afin de confirmer ces observations, des analyses ATG sur les solides récupérés après adsorption (concentration de 4 g/L) ont été effectuées. La teneur massique en sorbitol est déterminée en considérant la perte de masse entre 200 et 700°C (voir Chapitre 2, p. 79). Les courbes DTG sont présentées sur la Figure 4. 14 et les teneurs correspondantes reportées dans le Tableau 4. 4. Les teneurs en sorbitol déterminées par ATG respectent les tendances observées sur les isothermes d'adsorption. La quantité adsorbée est supérieure lorsque la température d'adsorption dépasse 150°C. Une forte surestimation de cette quantité est néanmoins observée par ATG, la perte de masse due à l'élimination d'eau provenant du support étant certainement sous-estimée.

Les valeurs des constantes de Langmuir sont présentées dans le Tableau 4. 4 : elles sont comprises entre 77 et 158 L/mol sans corrélation évidente avec la température. De manière générale, les constantes semblent être un peu plus élevées pour les températures les plus faibles. Les erreurs relatives importantes peuvent cependant expliquer les variations observées.

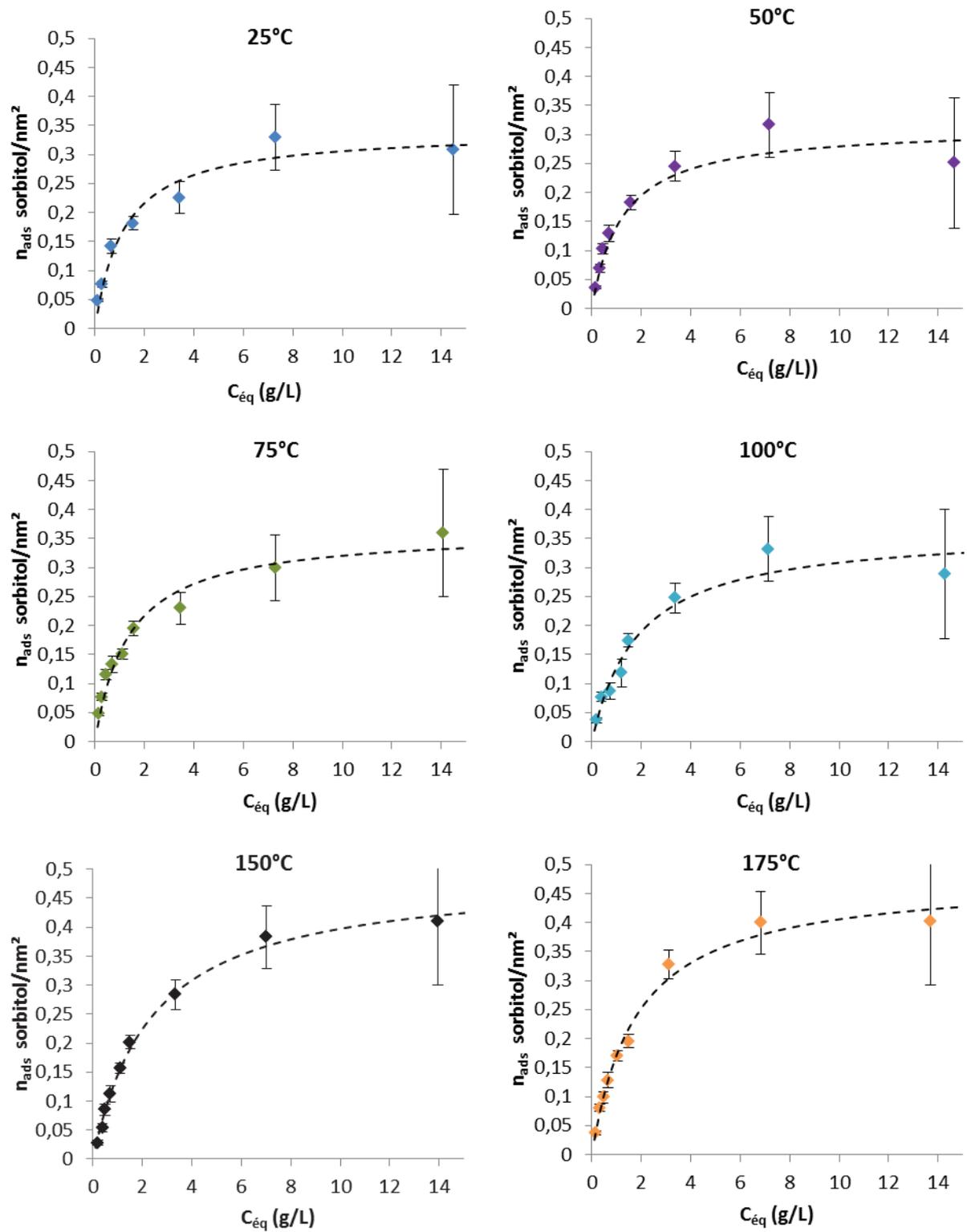


Figure 4. 13 Isothermes d'adsorption du sorbitol sur alumine à différentes températures. Les courbes pointillées correspondent à la modélisation des données selon l'équation de Langmuir.

Tableau 4. 4 Paramètres de Langmuir et teneurs en sorbitol à l'apparition du palier d'adsorption.

Température (°C)	25	50	75	100	150	175	200
$n_{\infty}$ (molécule/nm <sup>2</sup> )	0,34	0,31	0,36	0,36	0,49	0,48	0,49
k (L/mol)	158	150	135	99	77	102	102
%m ATG <sup>1</sup>	1,8	2,2	2,4	1,9	3,8	3,8	3,4
%m HPLC <sup>2</sup>	1,5	1,6	1,5	1,6	1,9	2,1	2,1

<sup>1</sup> déterminé par analyse de l'échantillon obtenu après traitement à une concentration de 4 g/L

<sup>2</sup> déterminé par analyse HPLC de la solution correspondant à une concentration initiale de 4 g/L

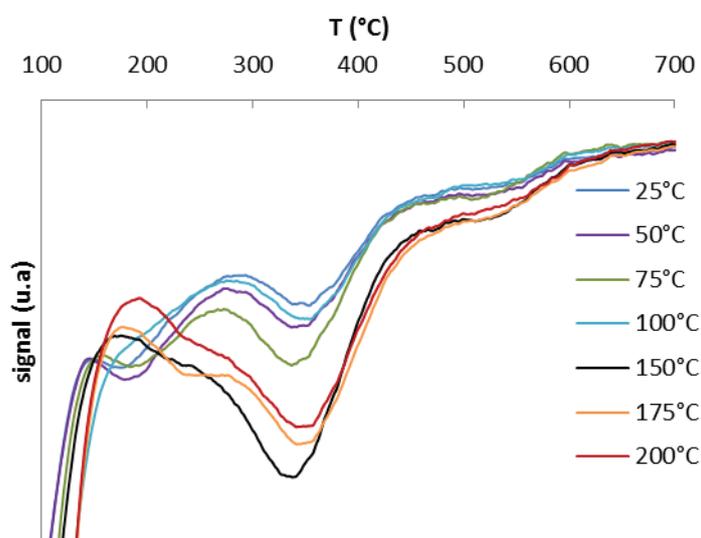


Figure 4. 14 Courbes DTG des échantillons après un traitement HT dans une solution aqueuse de sorbitol de 4 g/L.

Cette relation entre la température d'adsorption et la quantité adsorbée au palier est surprenante. Dans les cas généraux, si l'adsorption est de type physisorption, alors la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la température d'adsorption. Dans le cas d'une adsorption forte de type chimisorption, la quantité adsorbée devrait être la même pour toutes les températures dès lors qu'elles sont suffisamment élevées pour activer la réaction d'adsorption. Les résultats présentés ici ne peuvent pas être rangés formellement dans une de ces deux catégories pour la gamme de températures considérée. Il semblerait tout de même que l'on ait à faire à une adsorption forte puisque la température d'adsorption n'engendre pas de diminution de la quantité adsorbée, ce qui est cohérent avec les conclusions de Ravenelle

et al. mentionnées précédemment<sup>1</sup>. Soit la température ambiante est suffisante pour activer l'adsorption du sorbitol (substitution des hydroxyles de l'alumine et formation de ponts Al-O-C), soit la présence des nombreux groupements hydroxyles du sorbitol permet une adsorption forte par de multiples liaisons hydrogène qui ne serait pas réversible pour des températures inférieures à 200°C. Les résultats de modélisation moléculaire d'adsorption du glycérol reportés par Copeland et al. sont cohérents avec la première hypothèse<sup>6</sup>. En effet, les auteurs montrent que le mode d'adsorption du glycérol sur alumine le plus favorable énergétiquement est une adsorption en mode bidentate avec des liaisons covalentes entre les atomes d'oxygène du glycérol et un aluminium insaturé. Cependant, les simulations réalisées dans cette étude n'ont pas pris en compte l'effet du solvant, et la surface d'alumine utilisée présente un faible taux d'hydroxylation (5,9 OH/nm<sup>2</sup> valable pour T > 377°C en phase gaz selon les modèles de Digne et al.<sup>9</sup>), ce qui pourrait favoriser les modes de type chimisorption. La modélisation de l'effet de solvant sur alumine est très complexe et en cours de développement. En effet, récemment, Ngouana-Wakou et al. ont étudié l'adsorption de l'éthylène glycol à température ambiante sur un modèle d'alumine très hydratée (modèle à 17 OH/nm<sup>2</sup>), le fort taux d'hydratation de l'alumine pouvant vraisemblablement rendre compte des conditions opératoires rencontrées lors d'un traitement en phase aqueuse<sup>12</sup>. Dans ces travaux, une adsorption par liaisons hydrogène est favorable énergétiquement par rapport à une liaison par liaisons covalentes entre un (ou deux) atome(s) d'oxygène(s) de l'éthylène glycol et un aluminium de surface. Le coût en énergie de la substitution d'un hydroxyle de l'alumine par un hydroxyle de l'éthylène glycol expliquerait cet écart. Le débat reste donc ouvert sur le mode d'adsorption, les deux modes supposés étant plausibles d'un point de vue théorique.

Pour interpréter l'augmentation soudaine de la quantité adsorbée au-delà de 150°C, on peut faire plusieurs hypothèses. Il est tout d'abord possible qu'à partir de 150°C, l'état de surface de l'alumine soit légèrement différent, ce qui entraînerait l'apparition de nouveaux sites d'adsorption. Il est également possible que l'augmentation de la température et de la pression favorise l'accès du sorbitol aux sites d'adsorption. Il sera discuté par la suite (section 4.3.3) que la présence de sorbitol sur un site spécifique pourrait engendrer des effets à longue portée sur les sites voisins. Une autre hypothèse serait qu'aux plus hautes températures une dégradation de l'alumine cinétiquement lente intervient, générant de nouveaux sites d'adsorption au fur et à mesure de la dégradation de la surface. En effet, Abi Aad a détecté de l'aluminium en solution lors de traitement d'alumine à 150°C dans une solution aqueuse de sorbitol<sup>13</sup>. Cependant, des dosages des solutions aqueuses après traitement à 200°C (points de

l'isotherme d'adsorption à 200°C) n'ont pas révélé la présence d' $\text{Al}^{3+}$  en solution dans notre cas. Le temps de traitement était sans doute insuffisant pour qu'une dissolution de l'alumine suffisamment élevée pour être détectée se produise. Si cette hypothèse était la bonne, la quantité adsorbée au plateau devrait augmenter significativement avec la durée de réaction. Or, lors des traitements de 10 h et de 5 min, les teneurs adsorbées au plateau sont identiques dans notre étude, ce qui discrédite cette hypothèse. Enfin, une dernière hypothèse peut être formulée concernant la réactivité du sorbitol. Il est possible qu'aux températures les plus élevées, une dégradation du sorbitol catalysée par la surface de l'alumine intervienne (similairement aux phénomènes observés avec le saccharose dans le Chapitre 3, mais dans une moindre mesure). Cette dégradation pourrait entraîner une polymérisation d'espèces organiques en surface et ainsi une « consommation » du sorbitol en solution. Cette seconde hypothèse semble néanmoins peu vraisemblable puisque des analyses RMN  $^{13}\text{C}$  des solides préparés à 200°C et à 25°C n'ont montré aucune différence, indiquant que les espèces adsorbées sont sous la même forme pour ces deux températures (Annexe 4). Il serait intéressant d'évaluer la stabilité HT d'un matériau préparé par adsorption de sorbitol à basse température pour déterminer si la saturation des sites à 25°C permet une bonne inhibition de la dissolution de l'alumine.

Les résultats présentés dans ce paragraphe ne permettent ni de trancher sur le mode d'adsorption du sorbitol, ni de déterminer l'enthalpie d'adsorption associée. Des expériences à des températures encore plus drastiques (aux basses comme aux hautes températures) pourraient permettre une meilleure compréhension de ces systèmes.

### **4.3 Impact de la morphologie des plaquettes d'alumine sur l'adsorption de polyols**

Les résultats des adsorptions à 200°C suggèrent que le sorbitol s'adsorbe sélectivement sur certains sites de l'alumine et que ces sites sont à l'origine de la dissolution de l'alumine lors d'un traitement HT. La chimie de surface de l'alumine étant dépendante de la face cristallographique considérée, chaque type de sites n'est défini que sur une surface cristallographique particulière. Pour rappel, trois types de surfaces sont présentes sur l'alumine, leurs appellations se réfèrent aux indices de Miller des plans cristallographiques considérés : les surfaces (110), prédominantes<sup>9</sup> et hydrophiles<sup>14</sup>, les faces (100) moins hydrophiles et comportant des sites actifs pour la déshydratation des alcools<sup>15</sup>, et les faces (111) qui sont plus neutres chimiquement car stabilisées par un fort réseau de liaisons

hydrogène<sup>16</sup>. Afin d'identifier quelles faces pourraient être impliquées pour l'adsorption des polyols, quatre alumines de morphologies différentes, et donc avec des proportions de faces variables, ont été préparées (protocoles décrits dans le Chapitre 2) et soumises à des traitements hydrothermaux en présence de solutions de sorbitol ou de xylitol. La stratégie consiste à déterminer la densité de sites d'adsorption de chaque alumine afin de trouver des corrélations avec leurs morphologies.

### 4.3.1 Caractérisation des morphologies

Des clichés MET des quatre alumines ainsi que des boehmite R et P (avant calcination) sont présentés sur la Figure 4. 15. Les alumines C et F se présentent en amas de petites plaquettes (<10 nm) très enchevêtrées si bien qu'il est difficile d'en estimer la morphologie (Figure 4.15-(a) et -(b)). La boehmite R se présente sous la forme de grandes particules anisotropes qui peuvent mesurer plusieurs centaines de nanomètres de long et dont l'épaisseur et la largeur relatives sont proches de la dizaine de nanomètres (figure 4.15-(e)). La boehmite P se présente sous la forme de larges plaquettes généralement hexagonales et mesurant plusieurs dizaines de nanomètres dans toutes les dimensions (Figure 4.15-(c)). Les morphologies de ces deux boehmites sont bien conservées après calcination (Figure 4. 15-(d) et -(f)).

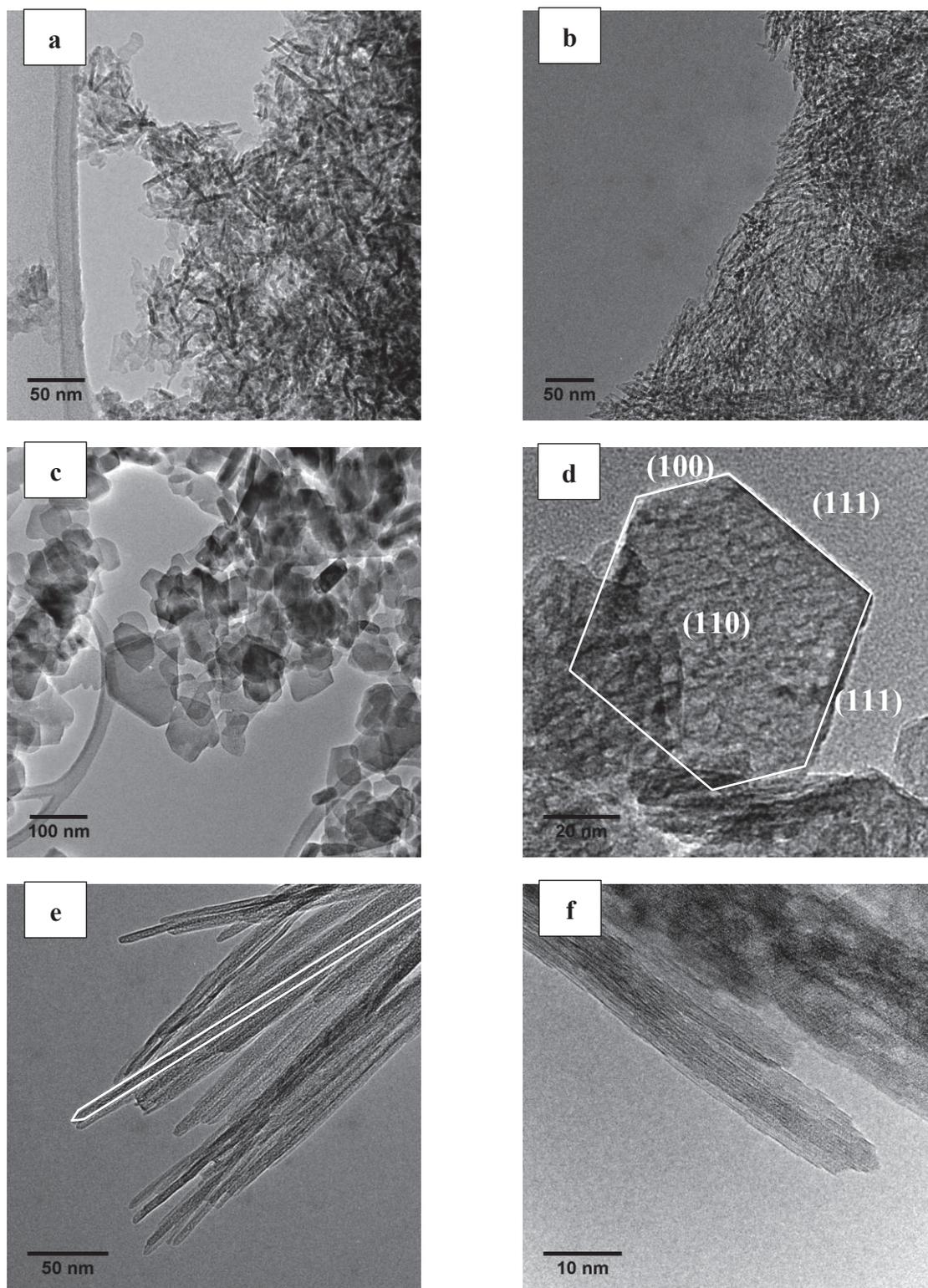


Figure 4. 15 Clichés MET de l'alumine C (a), de l'alumine F (b), des boehmites P (c) et R (e) et des alumines P (d) et R (f).

Les analyses DRX des alumines montrent les raies caractéristiques de l'alumine gamma. Des différences d'intensité sont distinguables sur les raies à  $2\theta$  égales à  $45,8^\circ$  et  $67^\circ$ ,

traduisant les différences de tailles de particules observées par MET (voir Figure 4. 20 dans le paragraphe suivant). Cependant, la diffraction limitée de l'alumine gamma ne permet pas de déterminer les morphologies des plaquettes élémentaires à partir des diffractogrammes. Les analyses DRX des boehmites correspondantes à ces alumines avant étape de calcination comportent beaucoup plus d'informations pouvant renseigner la forme des plaquettes élémentaires. La transition boehmite / alumine gamma étant topotactique, la détermination de la morphologie des particules de boehmite permet d'accéder à celle de l'alumine gamma correspondante (moyennant l'application de facteurs de contraction et d'expansion<sup>17</sup>). Afin de déterminer la morphologie des particules de boehmite, nous avons utilisé la méthode développée par Koerin<sup>8</sup>. Ce dernier a effectué une étude comparative de différentes méthodes permettant de caractériser la morphologie de particules de boehmite (IR-OH, MET, simulation de diffractogrammes, adsorption de krypton...). Selon cette étude, la méthode donnant les résultats les plus cohérents consiste à déconvoluer les diffractogrammes de boehmite afin d'appliquer l'équation de Scherrer sur les trois raies correspondant à la diffraction dans les directions (020), (200) et (002). La forme géométrique des particules est assumée être hexagonale 3D (Figure 4. 17). Cette forme de particule est en bonne adéquation avec les observations MET de notre étude (Figure 4. 15, d) et est souvent utilisée comme modèle géométrique de plaquettes de boehmite<sup>18</sup>. La méthodologie détaillée est disponible en Annexe 5.

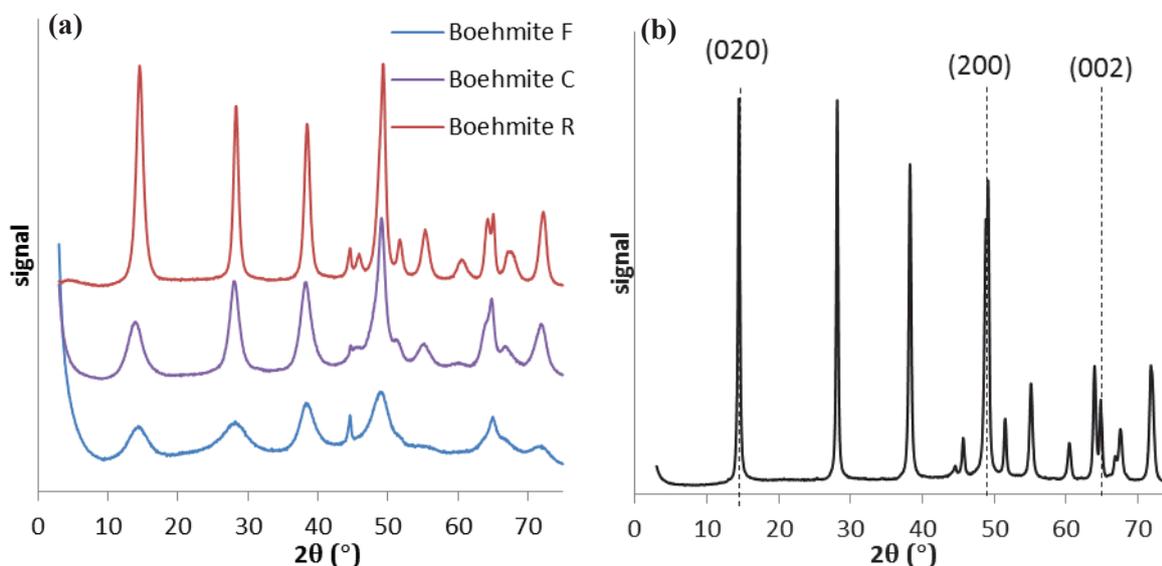


Figure 4. 16 Diffractogrammes des boehmites F, C, R (a) et P (b)

Le Tableau 4. 5 présente les paramètres obtenus pour les quatre alumines. La morphologie de l'alumine P déterminée est cohérente avec les observations MET en termes

de taille et de forme de particule. Ce n'est pas le cas pour l'alumine R. En effet, selon les clichés MET, cette alumine devrait comporter une très forte proportion de faces latérales (100) (dimension  $d_y$  très importante, Figure 4. 17) et une très faible proportion de faces (111) (dimension  $d_x$  très faible). Cette différence indique que les cristallites de la boehmite R à l'origine de l'alumine R sont vraisemblablement polycristallines. En effet, si les particules observées en MET étaient monocristallines, le pic de diffraction à  $2\theta$  égal à  $64,98^\circ$  (correspondant à la diffraction par les plans (002)) devrait être exacerbé, ce qui n'est pas le cas (Figure 4. 16). Cette polycristallinité a déjà été observée par Mathieu et al. sur des nanofibres de boehmites<sup>19</sup>.

Des différences significatives de morphologies pour ces quatre alumines sont déterminées. Les particules d'alumines F et R proposent des morphologies similaires avec une grande proportion de faces latérales (100) (21% et 15% des surfaces totales respectives) mais diffèrent par leurs tailles moyennes, quelle que soit la direction considérée. L'alumine C est constituée de cristallites proposant la plus grande proportion de faces basales (110) (73% de la surface totale). Enfin, les cristallites de l'alumine P possèdent une très grande proportion de faces latérales (111) (43% de la surface totale).

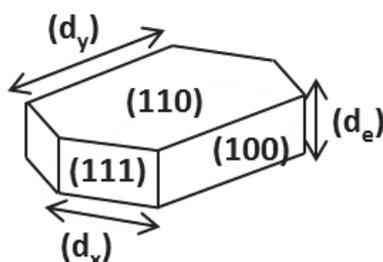


Figure 4. 17 Représentation de la géométrie des plaquettes d'alumine utilisée pour le calcul des morphologies.

Tableau 4. 5 Paramètres structuraux des quatre alumines déterminés par déconvolution des diffractogrammes des boehmites correspondantes.

	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$d_e$ (nm)	$d_x$ (nm)	$d_y$ (nm)	(110) (%)	(100) (%)	(111) (%)
<b>Alumine F</b>	250	1,90	2,5	5,7	60	21	19
<b>Alumine R</b>	179	4,8	8,4	11,5	64	15	22
<b>Alumine P</b>	78	16,9	21,4	6,4	50	7	43
<b>Alumine C</b>	212	2,2	6,6	3,7	73	9	18

### 4.3.2 Adsorption de sorbitol et xylitol sur différentes alumines

Des isothermes d'adsorption de sorbitol et de xylitol ont été réalisées à 200°C sur trois des quatre alumines présentées précédemment. Cette température a été choisie afin de s'assurer de la saturation de tous les sites d'adsorption « primaires », puisque l'on a vu précédemment que la densité de sorbitol adsorbée à 25°C était moins importante qu'à 200°C. Le xylitol a été choisi pour une comparaison directe au sorbitol et une confirmation des hypothèses formulées quant à la densité de sites d'adsorption.

#### a) Isothermes d'adsorption à 200°C

##### Cas du sorbitol

La Figure 4. 18 présente les isothermes d'adsorption du sorbitol sur les alumines C, F et P (les résultats de l'alumine C sont repris du paragraphe précédent). Le temps de traitement a été ajusté à 2 heures afin de pouvoir détecter la présence de boehmite après traitement si la concentration en polyol est trop faible. L'allure des isothermes d'adsorption est la même pour les trois alumines, la quantité de polyol adsorbée augmentant rapidement entre 0 et 4 g/L puis arrive à un plateau entre 2 et 4 g/L. Pour cette concentration de 4 g/L, ainsi que toutes les concentrations supérieures, la boehmite n'est pas détectée par DRX après le traitement HT, contrairement aux concentrations inférieures à 4 g/L. La différence entre ces trois isothermes d'adsorption est la quantité de polyol adsorbée au palier d'adsorption. Cette teneur est significativement différente d'une alumine à une autre. Ces observations sont confirmées par les constantes obtenues après la linéarisation du modèle de Langmuir (Tableau 4. 6). La valeur de la constante de Langmuir ( $k$ ) est toujours proche de 100 L/mol alors que celle de  $n_{\infty}$  est significativement différente. Ce résultat indique que la nature des sites d'adsorption est la même dans les trois cas, mais que leur densité surfacique est différente d'une alumine à une autre.

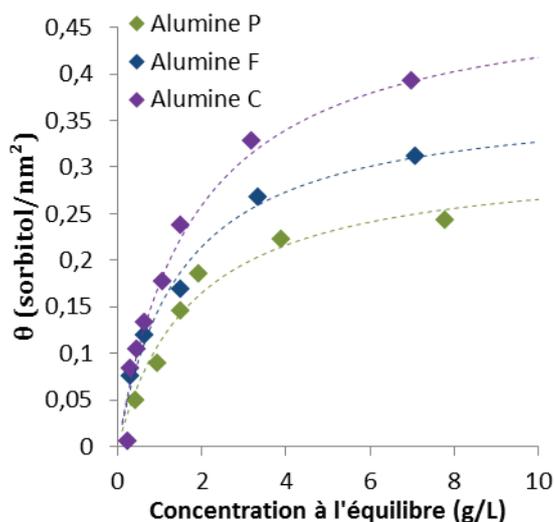


Figure 4. 18 Isothermes d'adsorption du sorbitol sur les alumines P, F et C. Les courbes pointillées correspondent à la modélisation des données selon l'équation de Langmuir.

Tableau 4. 6 Paramètres de Langmuir correspondant aux isothermes de la Figure 4.20.

	Sorbitol		
	C	F	P
$n_{\infty}$ (molecule.nm <sup>-2</sup> )	0.49	0.38	0.31
k (L.mol <sup>-1</sup> )	101	121	102

### Cas du xylitol

La Figure 4.19 présente les résultats d'isothermes d'adsorption du xylitol. L'allure des isothermes est très similaire à celle du sorbitol. Un palier semble être atteint autour d'une concentration de 4 g/L. Comme pour les expériences d'adsorption de sorbitol, la phase boehmite n'est pas significativement détectée pour des concentrations en xylitol supérieures ou égales à 4 g/L (Figure 4.20). Les valeurs des constantes k diffèrent plus significativement d'une alumine à une autre, que dans le cas du sorbitol. En effet, la valeur obtenue pour l'alumine F est largement supérieure aux valeurs des autres alumines (qui sont proches de 100 comme dans le cas du sorbitol). Cette différence est probablement due à une erreur expérimentale sur les points mesurés aux faibles concentrations. En effet, seulement deux points ont été mesurés pour des concentrations inférieures à 4 g/L, ce qui exacerbe leur importance sur l'ajustement. Ces points sont soumis à une incertitude non négligeable (Chapitre 2, p. 74). Des reproductions de ces deux points seraient nécessaires pour consolider

cette hypothèse. Concernant la teneur adsorbée au palier, le xylitol s'adsorbe légèrement moins que le sorbitol (valeurs de  $n_{\infty}$ , Tableau 4. 7). L'origine de cet écart n'est pas évidente. Il est possible que le groupe hydroxyle supplémentaire du sorbitol lui permette de s'adsorber sur des sites supplémentaires qui ne joueraient pas un rôle important sur l'hydratation de l'alumine.

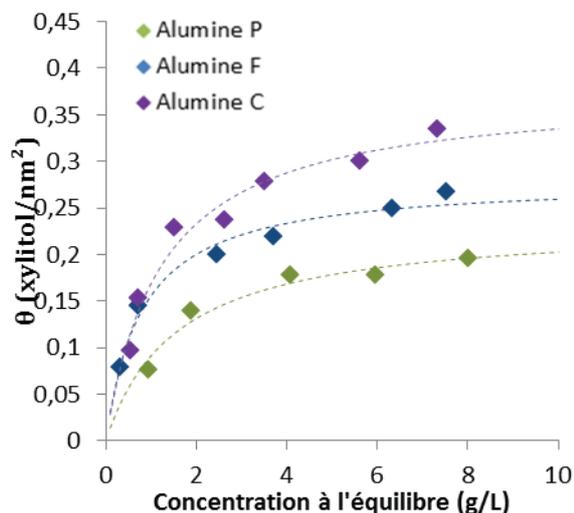


Figure 4. 19 Isothermes d'adsorption du xylitol sur les alumines P, F et C. Les courbes pointillées correspondent à la modélisation des données selon l'équation de Langmuir.

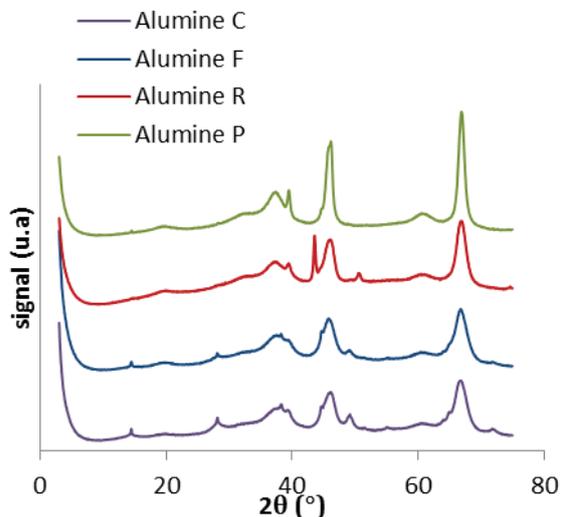


Figure 4. 20 Diffractogrammes des alumines C, F, R et P après un traitement hydrothermal de 2 heures dans une solution aqueuse de xylitol de 4 g/L.

Tableau 4. 7 Paramètres de Langmuir correspondant aux isothermes de la Figure 4.21

	Xylitol		
	C	F	P
$n_{\infty}(\text{molecule.nm}^{-2})$	0,37	0,29	0,24
$k (\text{L.mol}^{-1})$	125	191	94

Globalement, l'adsorption du xylitol et du sorbitol semble donc s'opérer de la même façon. L'inhibition de la dissolution de l'alumine est observée pour les mêmes gammes de concentrations et la teneur en polyol adsorbée à saturation des sites d'adsorption primaires est du même ordre de grandeur. Un écart significatif est observable sur la quantité de polyol adsorbée au palier entre les 3 alumines. Cette donnée indique que la densité de sites d'adsorption primaires n'est pas la même d'une alumine à une autre. Pour résumer, les

aluminés utilisés dans cette étude possèderaient des sites d'adsorption des polyols de même nature mais en différentes proportions. Ce résultat est cohérent avec le fait que leurs proportions de surfaces (110), (100) et (111) ne sont pas les mêmes.

b) Corrélations avec les proportions de faces

Lors des expériences précédentes, une protection totale de l'alumine est observée lorsque la concentration en polyol des solutions est proche de 4 g/L. Pour les concentrations supérieures, la quantité adsorbée augmente faiblement sans impact sur la protection. Il a donc été choisi de considérer la teneur adsorbée pour une concentration de 4 g/L comme teneur minimale permettant une protection totale de l'alumine lors d'un traitement HT. Dans le cas de l'alumine R, seule cette teneur a été déterminée car la quantité de matériau disponible n'était pas suffisante pour obtenir l'isotherme d'adsorption intégralement.

Afin de trouver une corrélation entre les proportions de chaque surface et les teneurs en polyol adsorbées, nous allons partir de l'hypothèse que les sites d'hydratation « primaires » (i.e le nombre de molécules de polyol adsorbé au palier) sont constitués d'un seul type de site et ne sont donc définis que sur une seule face cristallographique.

Le nombre total de polyol adsorbé  $N$  se définit comme la somme des molécules adsorbées sur toutes les faces :

$$N = N_{111} + N_{110} + N_{100}$$

En divisant par la surface totale  $S_{tot}$ , on peut définir le taux de recouvrement  $\theta$  :

$$\theta = \frac{N}{S_{tot}} = \frac{N_{(111)}}{S_{tot}} + \frac{N_{(110)}}{S_{tot}} + \frac{N_{(100)}}{S_{tot}}$$

La surface de chaque face  $S_{(111)}$ ,  $S_{(100)}$  et  $S_{(110)}$  est ensuite introduite :

$$\theta = \frac{N}{S_{tot}} = \frac{S_{(111)}}{S_{tot}} \frac{N_{(111)}}{S_{(111)}} + \frac{S_{(110)}}{S_{tot}} \frac{N_{(110)}}{S_{(110)}} + \frac{S_{(100)}}{S_{tot}} \frac{N_{(100)}}{S_{(100)}}$$

Le taux de recouvrement s'écrit donc simplement comme la somme des fractions surfaciques  $x_i$  de chaque surface multipliée par leurs taux de recouvrement  $\theta_i$

$$\theta = \frac{N}{S_{tot}} = \theta_{(111)}x_{(111)} + \theta_{(110)}x_{(110)} + \theta_{(100)}x_{(100)}$$

Dans le cas où l'adsorption se produit sur une face uniquement ((110) par exemple), l'équation se réduit à :

$$\theta = \frac{N}{S_{tot}} = \theta_{(110)}x_{(110)}$$

On trace ensuite  $\theta = f(x_i)$  pour les trois faces (111), (100) et (110). Les valeurs de  $x_i$  et  $\theta$  pour les quatre alumines sont données dans le Tableau 4. 8.

Tableau 4. 8 Morphologies des alumines déterminées par décomposition des diffractogrammes des boehmites correspondantes et densités de sorbitol et de xylitol adsorbés à saturation des sites d'adsorption primaires.

Alumine	$S_{BET}^1$ ( $m^2/g$ )	$X_{(110)}$ (%)	$X_{(100)}$ (%)	$X_{(111)}$ (%)	$\Theta_{sorbitol}^2$ (/nm <sup>2</sup> )	$\Theta_{xylitol}^2$ (/nm <sup>2</sup> )
C	212	73	9	18	0,33	0,28
F	250	60	20	20	0,26	0,21
P	78	50	7	43	0,22	0,17
R	179	64	15	21	0,28	0,23

<sup>1</sup> déterminée par isotherme d'adsorption d'azote à 77 K

<sup>2</sup> déterminé après traitement HT à 200°C des alumines dans une solution à 4 g/L de polyol

#### Cas des faces latérales (100) et (111)

La Figure 4. 21-(a) et -(b) présente les taux de recouvrement en sorbitol et en xylitol pour les 4 alumines en fonction des proportions des surfaces (100) et (111) respectivement. Si les polyols s'adsorbaient uniquement sur une de ces faces, on devrait observer une corrélation linéaire entre les points dont la pente vaudrait  $\theta_{(110)}$  et qui passerait par l'origine. Dans les deux cas, cette corrélation n'est pas décelable, ce qui indique que l'adsorption n'est pas sélective vis-à-vis de ces faces. Il n'est donc pas possible que le sorbitol ou le xylitol soient adsorbés uniquement sur les faces (100) ou (111).

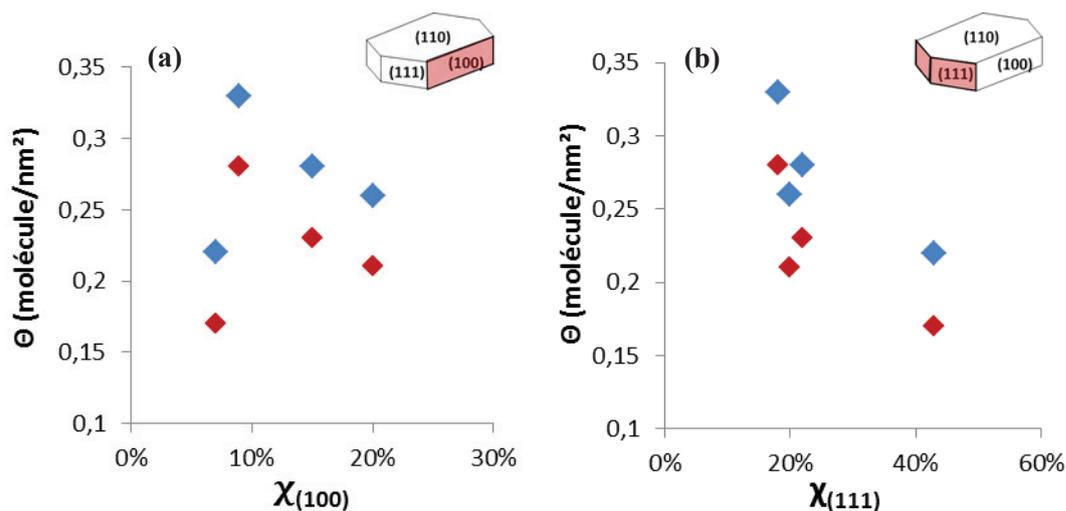


Figure 4. 21 Densités de polyol adsorbé à saturation des sites d'adsorption en fonction des proportions de surfaces (100) (a) et (111) (b). Les points rouges correspondent au xylitol et les points bleus au sorbitol.

#### Cas de la face (110)

La Figure 4. 22-(a) présente le taux de recouvrement en sorbitol et xylitol en fonction des proportions de surface (110). Cette fois-ci, les données montrent une bonne corrélation avec une droite passant proche de l'origine. Les erreurs relatives étant relativement grandes, la même corrélation a été tracée en utilisant les valeurs de  $n_{\infty}$  déterminées dans le paragraphe précédent (Figure 4. 22-(b)). La corrélation est également visible avec un écart à l'origine un peu plus important qui provient certainement de la prise en compte de sites d'adsorption « secondaires » pour les concentrations supérieures à 4 g/L. Cette corrélation entre les proportions de faces (110) et la densité de sites d'adsorption montre que l'adsorption du sorbitol et du xylitol est sélective sur les faces (110). Autrement dit, il est possible que ces polyols s'adsorbent **uniquement** sur ce type de surface. Watling avait déjà émis l'hypothèse d'une adsorption sélective de polyols linéaires sur les faces basales de cristaux de gibbsite<sup>3</sup>. Plus récemment, Ngouana-Wakou et al. ont indiqué que l'interaction de l'eau liquide était plus importante avec les faces (110) qu'avec les faces (100)<sup>14</sup>. Les résultats exposés ici sont en accord total avec ces propositions.

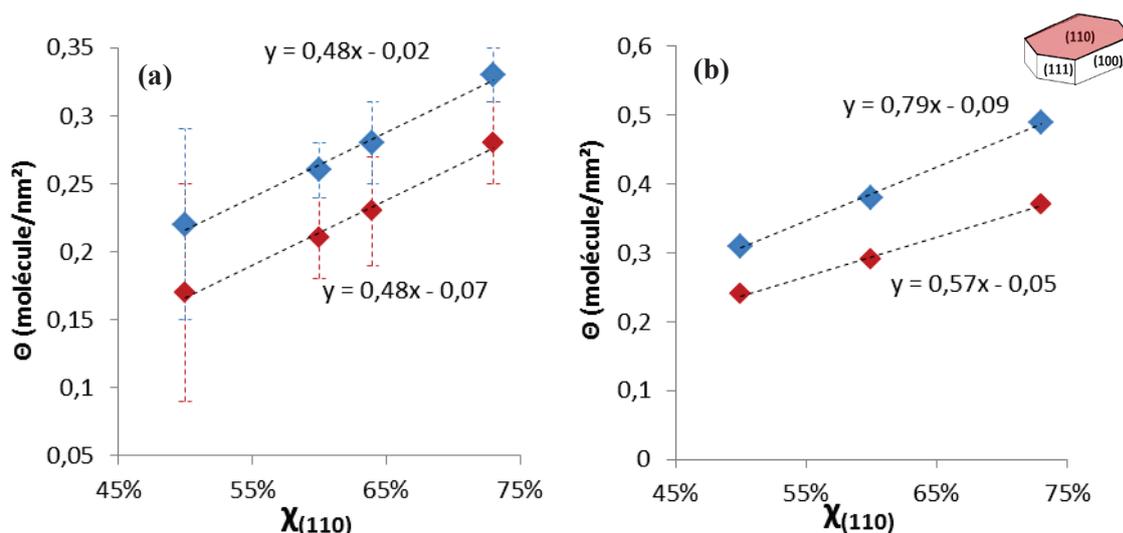


Figure 4. 22 Densités de polyol adsorbé à saturation des sites d'adsorption en fonction des proportions de surfaces (110) (a) et constantes  $n_\infty$  des alumines C, P et F en fonction de leurs proportions de faces (110) (b). Les points rouges correspondent au xylitol et les points bleus au sorbitol

Le taux de recouvrement minimum permettant l'inhibition totale de la décomposition de l'alumine serait atteint pour une valeur proche de 0,48 xylitol ou sorbitol/nm<sup>2</sup> de surface (110) (pente des droites de corrélation). Cette valeur correspond à un taux de recouvrement de la face (110) de 24% dans le cas du xylitol et 29% dans le cas du sorbitol, elle sera discutée plus en détail dans le paragraphe suivant.

### c) Discussion sur les sites d'adsorption potentiels

Dans le modèle de Digne et al. avec application de la reconstruction de surface de Wischert et al., les surfaces (110) sont représentées par quatre atomes d'aluminium non équivalents : deux atomes en coordination tétraédrique ( $Al_{IV}$  nommés  $Al_\alpha$  et  $Al_\beta$  sur la Figure 4. 23) et deux atomes en coordination octaédrique ( $Al_{VI}$  nommés  $Al_1$  et  $Al_2$  sur la Figure 4. 23)<sup>16,20,21</sup>. Une étude théorique et spectroscopique de l'adsorption de glycérol sur cette surface a été réalisée par Copeland et al.<sup>6</sup>. Ce polyol avait été reporté comme permettant d'inhiber la dissolution de l'alumine dans un autre article de la même équipe<sup>1</sup>. En absence d'eau, l'adsorption du glycérol la plus favorable serait sur les deux centres octaédriques des faces (110) (modèle de Digne et al. sans reconstruction,  $Al_1$  et  $Al_2$  sur la Figure 4. 23). Plus récemment, Réocreux et al. ont révélé un mécanisme des premières étapes de la dissolution de l'alumine gamma dans l'eau liquide grâce à des méthodes de calcul méta dynamiques ab initio (utilisant le modèle de Digne avec reconstruction de Wischert)<sup>23</sup>. Le mécanisme établi

met en jeu le détachement d'un  $Al_{IV}$  ( $Al_{\beta}$  sur la Figure 4. 23) avec un rôle important des groupes hydroxyles liés aux  $Al_{VI}$  adjacents. Il est indiqué que la substitution de ces hydroxyles par un polyol pourrait stabiliser la surface et empêcher le détachement de l' $Al_{IV}$ .

Ces données semblent donc converger vers une identification des  $Al_{VI}$  des faces (110) comme sites primaires d'adsorption des polyols. Pour cette raison, de nouveaux travaux théoriques ont été entrepris récemment à l'ENS Lyon (en collaboration avec IFPEN). Pour ce projet, des simulations des premières étapes de la dissolution de l'alumine ont été effectuées en présence de xylitol adsorbé sur les atomes  $Al_{VI}$  de la face (110) (Figure 4. 24). Les premiers résultats indiquent que le détachement de l' $Al_{\beta}$  devient défavorable énergétiquement dans ces conditions (Réocreux et al, *Nature Catalysis*, soumis en septembre 2018). D'autres travaux théoriques sont en cours afin de rationaliser les effets de stéréochimie et de longueur de chaîne carbonée observés expérimentalement (thèse Paul Clabaut, ENS Lyon 2018-2021).

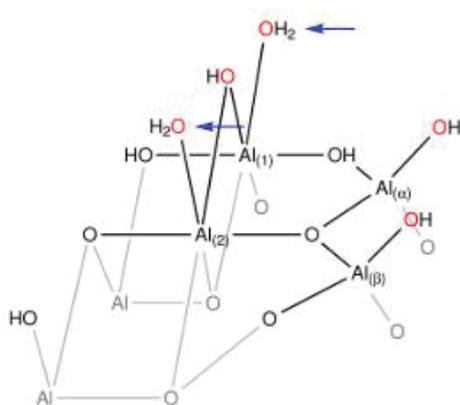


Figure 4. 23 Vue de côté d'une maille élémentaire des faces (110) selon le modèle de Digne avec reconstruction de Wischert<sup>22</sup>.

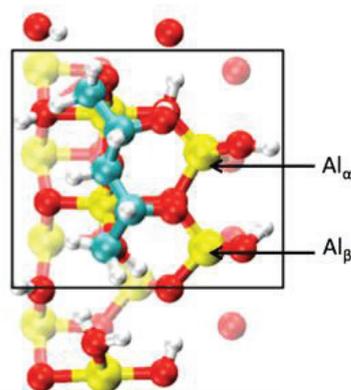


Figure 4. 24 Vue du dessus d'une maille élémentaire des faces (110) en présence d'une molécule de xylitol adsorbée sur les deux atomes d'aluminium octaédriques adjacents. Al = jaune, O = rouge, C = bleu, H = blanc (Réocreux et al, *Nature Catalysis*, soumis en septembre 2018)

La densité surfacique théorique des  $Al_{VI}$  sur la face (110) est de 3  $Al_{VI}/nm^2$  de surface (110). En considérant que l'adsorption d'une molécule de sorbitol ou de xylitol permet la saturation de 2 sites adjacents (Figure 4. 24), la saturation chimique théorique des sites est atteinte pour une densité d'adsorption de 1,5 molécule/ $nm^2$  de surface (110). La densité

obtenue expérimentalement (0,48 polyol/nm<sup>2</sup> de (110)) est bien inférieure à cette valeur théorique. Elle représente un recouvrement d'environ 30% des sites théoriques, ce qui correspond à la saturation des sites d'une maille élémentaire sur 3. Ces écarts importants ne sont pas simples à interpréter. Il est possible que des effets à longue portée interviennent. La présence d'une molécule adsorbée pourrait impacter la réactivité de surface des mailles de première proximité. Là encore, des études théoriques supplémentaires devraient être engagées pour mieux comprendre ce phénomène.

## Conclusion du Chapitre 4

---

Dans ce chapitre, l'adsorption de polyols sur alumine a été étudiée avec un approfondissement sur l'adsorption du sorbitol. Lors d'un traitement HT en présence de polyols, l'hydratation de l'alumine peut être évitée par adsorption protectrice de ces polyols. Ces composés oxygénés limitent la transformation de l'alumine en boehmite en s'adsorbant fortement sur sa surface. Pour que la protection soit effective, le polyol utilisé doit être constitué d'une chaîne linéaire d'au moins cinq carbones avec un hydroxyle sur chaque carbone. Ces groupements hydroxyles doivent être de configuration thréo, c'est-à-dire orientés du même côté de la molécule. Ainsi, le polyol le plus « simple » utilisé expérimentalement et qui permet une protection totale de l'alumine est le xylitol. Le sorbitol permet également une protection complète, comme cela avait été montré par Ravenelle et al<sup>1</sup>.

L'étude de l'adsorption du sorbitol a mis en évidence l'impact de la concentration de la solution utilisée pour le traitement HT sur la teneur adsorbée mais également sur l'effet protecteur. Dans les conditions expérimentales de l'étude, la concentration en sorbitol minimale permettant une protection totale de l'alumine est proche de 4 g/L. La teneur en sorbitol adsorbée est alors de 0,33 molécule/nm<sup>2</sup> dans le cas de l'alumine référence. Lorsque la concentration est inférieure à cette valeur de 4 g/L, la teneur en polyol adsorbée augmente rapidement avec la concentration. Au-delà de 4 g/L, la dépendance « quantité adsorbée / concentration » n'est plus aussi forte. Un palier d'adsorption est donc atteint lorsque la protection de l'alumine est totale. Ces observations ont permis d'émettre l'hypothèse que le sorbitol ne s'adsorbait que sur des sites d'adsorption bien définis et qu'il suffisait de saturer ces sites (ou du moins une majorité de ces sites) pour protéger efficacement l'alumine de l'hydratation.

Afin d'identifier ces sites, une étude d'adsorption du sorbitol et du xylitol sur des aluminés de différentes morphologies a été effectuée. Il a été montré que la teneur adsorbée au palier d'adsorption peut être corrélée avec la proportion de faces basales (110) des plaquettes d'alumine. Des études théoriques récentes permettent de modéliser ces interactions. Ainsi, en se basant sur ces travaux récents, les sites d'adsorption primaires ont pu être identifiés : il s'agirait de deux atomes d'aluminium adjacents en coordinance octaédrique. La saturation de ces sites permettrait d'inhiber le détachement d'un aluminium tétraédrique à proximité.

Bien que stables en conditions HT, les matériaux polyols/alumine ne peuvent pas être utilisés en tant que tels comme supports de catalyseurs. En effet, ces systèmes ne semblent pas pouvoir supporter un grand nombre de traitements successifs et ne peuvent pas être traités thermiquement (dégradation des polyols adsorbés). Dans le chapitre suivant, nous utiliserons les connaissances acquises dans le Chapitre 4 afin de synthétiser des matériaux stables en conditions HT, pouvant servir de supports catalytiques.