



HAL
open science

Déshydratation de la boehmite en alumine de transition. Étude thermodynamique et structurale.

Emmanuel Damigos

► **To cite this version:**

Emmanuel Damigos. Déshydratation de la boehmite en alumine de transition. Étude thermodynamique et structurale.. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1987. Français. NNT: . tel-00845575

HAL Id: tel-00845575

<https://theses.hal.science/tel-00845575>

Submitted on 17 Jul 2013

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

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

N° D'ordre 59 CS

THESE

présentée par

Emmanuel DAMIGOS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

(Spécialité : Génie chimique)

DESHYDRATATION DE LA BOEHMITE

EN ALUMINE DE TRANSITION

ETUDE THERMODYNAMIQUE ET STRUCTURALE

soutenue à SAINT-ETIENNE le 5 mars 1987

composition du jury :

Monsieur	CAILLET	Président
Messieurs	COURTINE LALAUZE NORTIER ROUSSET SOUSTELLE	Examineurs

N° D'ordre 59 CS

THESE

présentée par

Emmanuel DAMIGOS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

(Spécialité : Génie chimique)

DESHYDRATATION DE LA BOEHMITE

EN ALUMINE DE TRANSITION

ETUDE THERMODYNAMIQUE ET STRUCTURALE

soutenue à SAINT-ETIENNE le 5 mars 1987

composition du jury :

Monsieur	CAILLET	Président
Messieurs	COURTINE LALAUZE NORTIER ROUSSET SOUSTELLE	Examineurs

à mes fils Alexis et Michael

Le travail a été effectué au Département de Génie Chimique des
Processus Industriels de l'École des Mines de Saint-Etienne, sous la responsa-
bilité de Monsieur le Professeur Michel SOUSTELLE, Directeur du Département.

Je tiens à remercier le Professeur M. SOUSTELLE de m'avoir accueilli
dans son laboratoire et de ses précieux conseils.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur G. THOMAS, Maître de
Recherches à l'École des Mines, pour sa collaboration et ses recommandations
en diffraction X.

Je remercie aussi Monsieur D. DI BENEDETTO pour ses conseils pratiques
en Spectroscopie Infra-Rouge et dans les techniques du vide. Toutes mes amitiés
à Madame R. GIBERT pour sa collaboration en Spectrométrie Infra-Rouge.

Enfin je n'oublierai pas les chercheurs et techniciens des différents
laboratoires de l'École des Mines de Saint-Etienne dont l'amitié a rendu mon
séjour et mes conditions de travail très agréables.

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION	1
Chapitre I : LES OXYHYDROXYDES ET OXYDES D'ALUMINIUM	4
I-1) Nomenclature	4
I-2) La Boehmite	7
I-3) Les Alumines de Transition	11
Chapitre II : METHODES EXPERIMENTALES	19
II-1) Spectrographie de Diffraction des Rayons-X	19
II-2) Thermodésorption et Spectrométrie de Masse	19
II-3) Analyse Thermogravimétrique	21
II-4) Spectroscopie Infra-Rouge	23
II-5) Analyse Thermique Différentielle	24
II-6) Analyse Enthalpimétrique Différentielle	24
Chapitre III : RESULTATS EXPERIMENTAUX	26
III-1) Diffractométrie des Rayons-X	26
III-2) Thermodésorption et Spectrométrie de Masse	30
III-3) Analyse thermique Différentielle et Analyse Enthalpimétrique Différentielle	32
III-4) Analyse Thermogravimétrique	36
a) Analyse Thermogravimétrique Non-isotherme dans l'air	36
b) Analyse Thermogravimétrique Non-isotherme en atmosphère de vapeur d'eau pure	36
c) Analyse Thermogravimétrique Isotherme en atmosphère de vapeur d'eau pure	38

III-5) Etudes des Spectres d'Absorption en Infra-Rouge	45
a) Etudes des Spectres à Températures Ordinaires	45
b) Etude du Spectre Infra-Rouge au cours du chauffage	53
c) Etude des bandes de vibration situées à 3440 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} , 2080 cm^{-1} et 1965 cm^{-1}	63
Chapitre IV : INTERPRETATION DES RESULTATS ET DISCUSSION	65
IV-1) L'eau et la phase boehmite	65
a) Etude de l'eau adsorbée	66
b) L'eau liée sous forme d'hydroxyles	66
IV-2) L'eau et la phase alumine de transition	79
IV-3) La transformation de la boehmite en alumine de transition	88
IV-4) Discussion	94
CONCLUSION	98
BIBLIOGRAPHIE	103

INTRODUCTION

Les alumines de transition sont des matériaux importants du point de vue technique à cause de leur grand pouvoir d'adsorption (alumines activées) et leurs propriétés catalytiques. Plus particulièrement l'alumine-gamma est utilisée comme support des catalyseurs employés pour épurer les gaz d'échappement des automobiles.

Industriellement l'alumine-gamma est préparée en particulier à partir de la boehmite par chauffage de cette dernière. Les propriétés physicochimiques d'un tel matériau dépendent étroitement de la nature de son précurseur (degré de cristallisation, taille des particules) et des conditions de sa préparation, telles que la température, la pression, la vitesse de chauffage, et l'acidité-basacité du milieu sous lesquelles l'alumine a été préparée.

La presque totalité des études effectuées jusqu'ici concernent la déshydratation de la boehmite en alumine de transition, le mécanisme de la transformation structurale, tandis qu'aucune étude à notre connaissance n'est effectuée sur la déshydratation de la boehmite lors de l'élévation de la température en tenant compte des équilibres thermodynamiques existants à chaque température et de l'influence de la pression de vapeur d'eau sur la composition de chaque équilibre à chaque température.

Dans le présent travail nous nous proposons d'étudier la déshydratation de la boehmite en alumine de transition qui est souvent considérée comme une déshydratation classique qui permet de passer d'un hydrate défini $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à un composé anhydre Al_2O_3 . Cette transformation ne semble pas aussi simple qu'il n'y paraît car on a jamais déterminé à quel moment et à quel lieu la transformation de la boehmite en alumine-gamma a-t-elle lieu à la fin de la déshydratation de la boehmite ou bien plus tôt puisque certains auteurs supposent l'existence d'hydroxyles et d'eau structuraux dans l'alumine-gamma et dont les quantités varient beaucoup d'une étude à l'autre ?

Nous avons utilisé un échantillon de boehmite mis à notre disposition par la société Rhône-Poulenc Recherches. Il s'agit d'une poudre constituée de particules élémentaires ayant la forme de plaquettes à base carrée d'une épaisseur de 100 Å et de 320 Å de côté. La surface spécifique de notre échantillon est de 110 m²/g et il s'agit d'une boehmite très pure.

Pour représenter les différentes espèces qui composent le cristal de nos produits nous utiliserons la notation de Besson (Tableau 1).

TABEAU 1

Symboles représentant les différents éléments de structure qui composent nos cristaux

Eléments de structure	Notation de Besson	Notation de Kröger
Ion Al^{3+} en position normale cationique trivalente	$\langle Al^{3+} \rangle_{3+}^0$	$Al_{Al}^X \dots$
Ion Al^{3+} en position cationique divalente	$\langle Al^{3+} \rangle_{2+}^+$	$Al_{Al}^{\cdot} \dots$
Ion O^{2-} en position normale anionique divalente	$\langle O^{2-} \rangle_{2-}^0$	$O_{O}^X \dots$
Ion O^{2-} en position anionique monovalente en substitution de OH^-	$\langle O^{2-} \rangle_{-}^{-}$	O'_{OH}
Ion OH^- en position normale anionique monovalente	$\langle OH^- \rangle_{-}^0$	OH_{OH}^X
Ion OH^- en position anionique divalente en substitution de O^{2-}	$\langle OH^- \rangle_{2-}^+$	$OH_{O}^{\cdot} \dots$
Lacune cationique trivalente	$\langle \rangle_{3+}^{3-}$	$V_{Al}^{\cdot\cdot\cdot} \dots$
Lacune cationique divalente	$\langle \rangle_{2+}^{2-}$	$V_{Al}^{\cdot\cdot} \dots$
Lacune d' OH^- anionique monovalente	$\langle \rangle_{-}^+$	V_{OH}^{\cdot}
Lacune d' O^{2-} anionique divalente	$\langle \rangle_{2-}^{2+}$	$V_{O}^{\cdot\cdot} \dots$

CHAPITRE I

Chapitre I

LES OXYHYDROXYDES ET OXYDES D'ALUMINIUM

I-1) NOMENCLATURE

La chimie des composés solides binaires : oxygène - aluminium et ternaires : oxygène - hydrogène - aluminium est complexe. On distingue trois grandes familles :

- les oxydes d'aluminium de formule Al_2O_3 , appelés aussi alumines,
- les trihydroxydes d'aluminium $Al(OH)_3$, appelés aussi trihydrates d'alumine $Al_2O_3, 3H_2O$,
- et les oxyhydroxydes d'aluminium $AlOOH$, appelés aussi monohydrates d'alumine Al_2O_3, H_2O .

Dans chaque famille les variantes sont distinguées entre elles par des lettres grecques et deux grands systèmes de nomenclature sont employés :

- le système Européen dû principalement à Haber, Weiser et Milligan (1,2),
- le système Américain de la journée ALCOA (3).

Les principales différences entre ces deux systèmes concernent les trihydroxydes et les oxyhydroxydes d'aluminium. Pour les oxydes le système ALCOA en distingue un grand nombre comme produits de la déshydratation des trihydroxydes et oxyhydroxydes et qui précèdent la formation de l'alumine-alpha, ou corindon, obtenue à des températures élevées. Le système de Haber, Weiser et Milligan ne prévoit qu'une seule variété. D'autres auteurs Européens distinguent un grand nombre de ces alumines intermédiaires (Tableau I.1) (4,5).

La nomenclature Américaine affecte les lettres grecques aux trihydroxydes et oxyhydroxydes en fonction de leur abondance dans la nature, la lettre "alpha" désignant le composé le plus abondant (5), la lettre "bêta" le second plus abondant etc ... Le système Européen affecte les lettres grecques à ces mêmes composés en tenant compte de leur structure et des produits formés par leur traitement thermique (5).

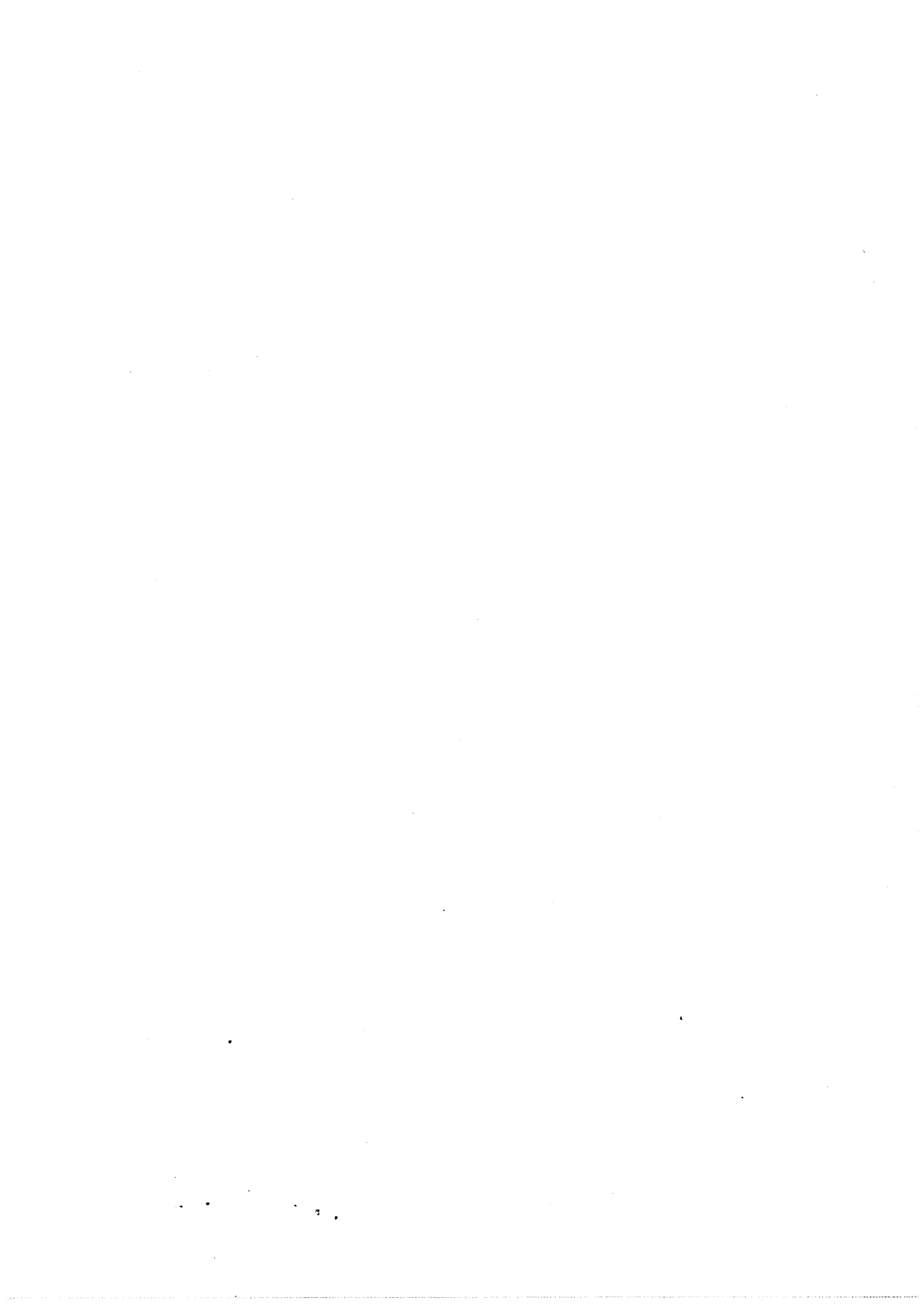


TABLEAU I.1

Nomenclature des alumines cristallines (4)

Mineralogical Name	Phase or Form Name					
	Symposium (1)	Alcoa (2)	Haber (3)	British (4)	French (5)	Other
Hydroxides						
Gibbsite (6) Hydrargillite	Al(OH) ₃	α-Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	γ-Al(OH) ₃	γ-Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O		
Bayenite (7)	Al(OH) ₃	β-Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	α-Al(OH) ₃	α-Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O		
Nordstrandite (1) Randomite (8) Bayenite II (8)	Al(OH) ₃					
Bauxite (9)						Al(OH) ₃
Boehmite (10)	AlOOH	α-Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	γ-AlO ₂ H	γ-Al ₂ O ₃ ·H ₂ O		
Diaspore	AlOOH	β-Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	α-AlO ₂ H			
Tohdite (11)						5Al ₂ O ₃ ·H ₂ O ε-Al ₂ O ₃ (12)
Aluminas						
	Chi	Chi	-	Chi + Gamma	Rho Chi + Gamma	
	Eta	Eta	-	Gamma	Eta	
	Gamma	Gamma	Gamma	Delta	Gamma	
	Delta	Delta	-	Delta + Theta	Delta	
	Kappa	Kappa Iota (17)	-	Kappa + Theta	Kappa + Delta	Xi ¹ , Xi ² (13)
Corundum, Sapphire	Alpha AlO Al ₂ O M ₂ O·11Al ₂ O ₃ (14) M ₂ O·6Al ₂ O ₃ (15) MO·6Al ₂ O ₃	Alpha	Alpha	Alpha	Alpha	
Zeta Alumina		Li ₂ O·5Al ₂ O ₃ (16)				

Ref.: (1) Ginsberg, Hüttig, Strunk-Lichtenberg
 (2) Edwards, Frary, Stumpf, et al.
 (3) Haber, Weiser, and Milligan
 (4) Rooksby, Day, and Hill
 (5) Thiibon, Tertian, and Papée
 (6) Dewey
 (7) Fricke
 (8) Teter, Gring, and Keith
 (9) Böhm
 (10) de Lapparent
 (11) Yamaguchi
 (12) Steinheil
 (13) Cowley
 (14) Rankin and Merwin
 (15) Scholder
 (16) Bariett
 (17) P. A. Foster

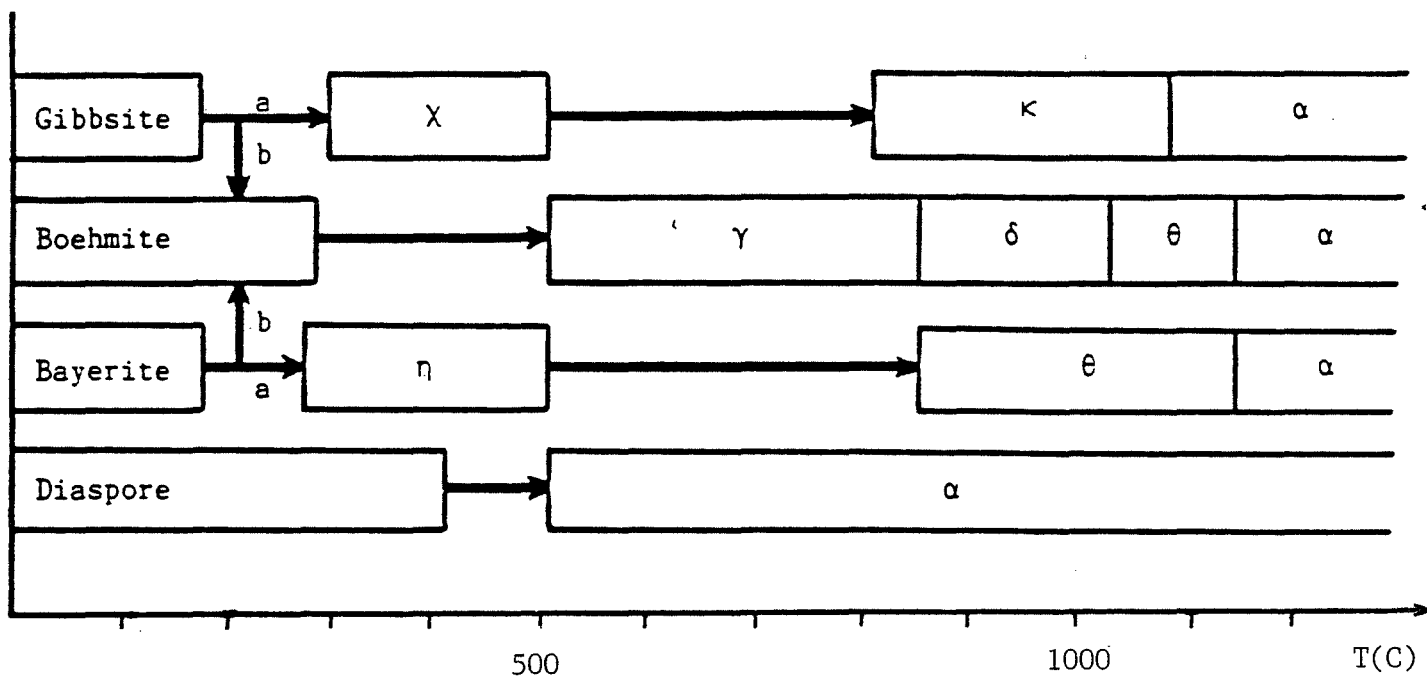


Figure I.1 Séquence de déshydratation des alumines
voie a : favorisée par les fines particules (< 10 μ)
voies b : favorisées par l'humidité, l'alcalinité ou
les grosses particules (~ 100 μ)

Au cours de cette étude nous adopterons le système Européen que nous trouvons plus cohérent. En effet le système ALCOA peut conduire à des confusions dans la parenté entre les différents composés. Dans cette nomenclature Américaine le diaspore appelé oxyhydroxyde-bêta ($\text{AlOOH}-\beta$) conduit après traitement thermique à l'alumine alpha ($\text{Al}_2\text{O}_3-\alpha$) qui cristallise dans le même réseau hexagonal compact que le diaspore, tandis que la boehmite qui est appelée oxyhydroxyde-alpha ($\text{AlOOH}-\alpha$) conduit après traitement thermique à l'alumine-gamma ($\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$) (figure I.1). Au contraire dans la nomenclature Européenne le diaspore est baptisé oxyhydroxyde-alpha ($\text{AlOOH}-\alpha$) comme son produit de déshydroxylation l'alumine-alpha ($\text{Al}_2\text{O}_3-\alpha$), et la boehmite appelée oxyhydroxyde-gamma ($\text{AlOOH}-\gamma$) donne par déshydroxylation l'alumine-gamma ($\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$). De plus la lettre "alpha" est généralement attribuée aux composés qui ont une structure hexagonale compacte ce qui rend cohérent le système Européen de nomenclature.

I-2) LA BOEHMITE

La boehmite qui est l'oxyhydroxyde-gamma de l'aluminium, appelé aussi monohydrate d'alumine-gamma, a pour formule AlOOH . Cette formule est identique à celle du diaspore mais ces deux composés se distinguent entre eux par leur structure cristalline (6,7) et par la nature des produits obtenus lors d'un traitement thermique (5)(8).

Du point de vue structural le cristal de la boehmite est formé d'ions Al^{3+} entourés par un octaèdre irrégulier d'oxygènes (9,10). Ces octaèdres (figure I.2) sont joints les uns aux autres de façon à former une double couche par emboîtement en ayant des faces communes deux à deux. Ces doubles couches sont liées entre elles par des ponts hydrogènes qui forment des rangées parallèles de chaînes en zig-zag le long de l'axe "b" du cristal. Chaque double couche d'octaèdre constitue un réseau compact cubique mais la structure de la maille entière n'est pas compacte (7). Il y a 4AlOOH par maille et 2AlOOH par motif (6) (11). La maille de la boehmite est orthorhombique (6) (12) et ses paramètres sont (8) (13) :

$$\begin{aligned} a &\approx 2,866 \text{ \AA} \\ b &\approx 3,700 \text{ \AA} \\ c &\approx 12,226 \text{ \AA} \end{aligned}$$

en orientant le trièdre de l'espace x, y, z dans le sens direct (figure I.2).

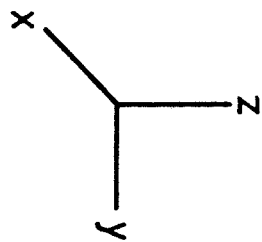
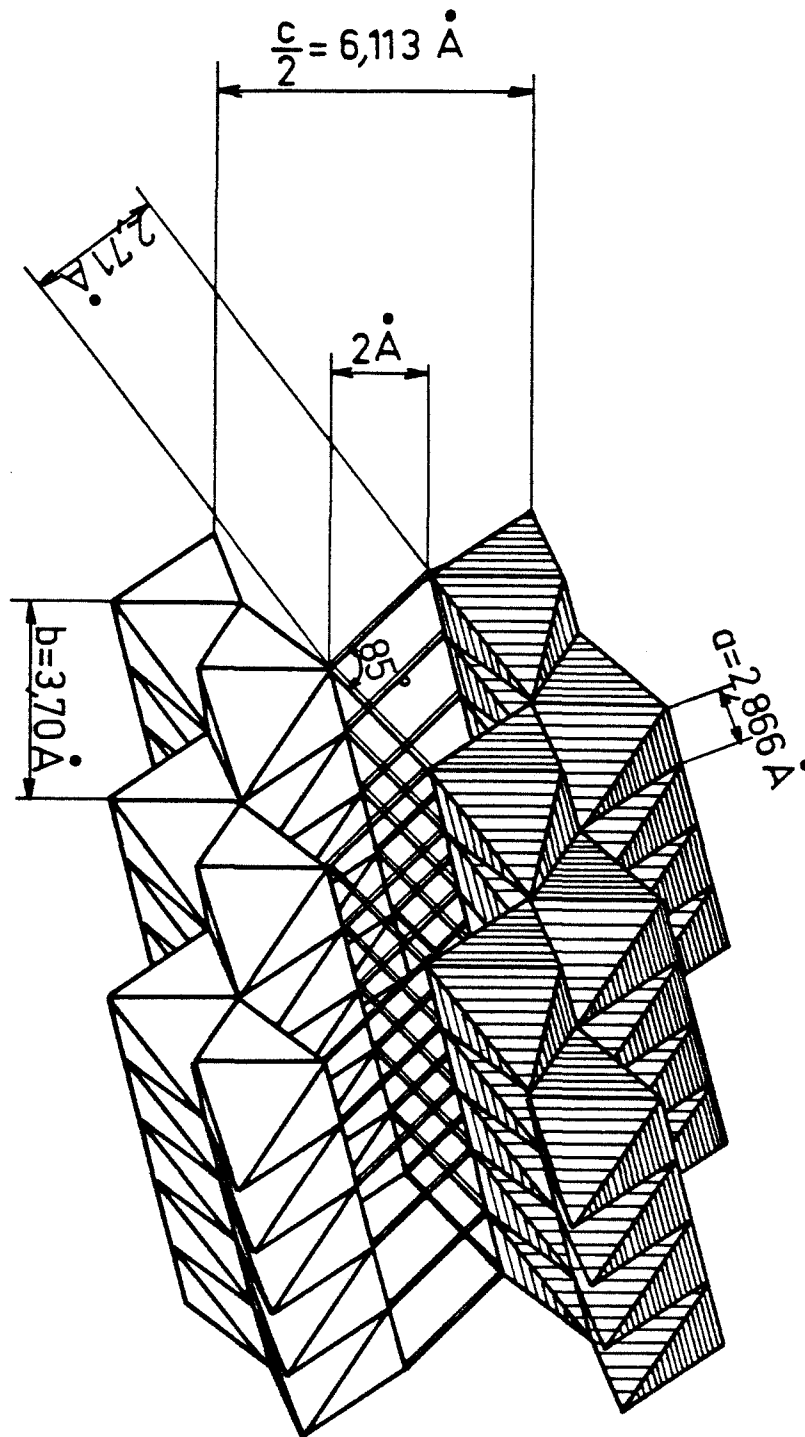


Figure I.2 Structure du cristal de la boehmite
Les doubles lignes présentent les chaînes O-H ... O-H en zig-zag

La longueur des ponts-hydrogène est (9) (11) (13) (14)

$$l_{\text{OH-O}} \approx 2,70 \text{ \AA}$$

et la distance entre deux doubles couches d'octaèdres, autrement dit la largeur des chaînes en zig-zag est (15) :

$$d \approx 2 \text{ \AA}$$

L'angle formé entre deux chaînons adjacents des chaînes O-H ... O-H ... en zig-zag est (9) (15) :

$$2\alpha \approx 85^\circ$$

Plusieurs hypothèses sont proposées quant à la position des hydrogènes responsables de la liaison entre deux doubles couches d'octaèdres (6) (9) (14,15) (17), ce qui n'a pas permis d'identifier avec certitude le groupe ponctuel de la boehmite. La longueur des chaînons O-O ($2,70 \text{ \AA}$) montre qu'il ne s'agit pas de liaisons hydrogènes normales dont la longueur est bien inférieure ($< 2,50 \text{ \AA}$). Ceci montre que les liaisons O-H ... O de la boehmite ne sont pas de vraies liaisons hydrogènes symétriques mais des ponts hydrogènes asymétriques (9) (11) (14,15) (18) et que la symétrie déterminée par diffraction des rayons-X n'est que statistique. En admettant donc que les hydrogènes ne sont pas placés au milieu des chaînons O-O mais plus près à l'un des deux oxygènes et à une distance (18)

$$l'_{\text{OH}} \approx 1 \text{ \AA}$$

l'incertitude subsiste quant à la linéarité des ponts-hydrogènes. La plupart des auteurs placent les hydrogènes sur les chaînons O-O (figure I.3) (9) (15), mais des études plus récentes (14) (19) placent au contraire les atomes d'hydrogène dans les sites 8f de Wyckoff (figure I.4). Dans le cas où les hydrogènes se trouvent sur les chaînons O-O le groupe spatial de la boehmite est le C_{2v} qui n'accepte pas de centre d'inversion. Mais si les hydrogènes sont placés dans les sites 8f de Wyckoff, c'est-à-dire en dehors de l'alignement des deux oxygènes formant le chaînon O-O, le groupe spatial de la boehmite est le D_{2h}^{17} qui accepte un centre d'inversion au niveau des chaînons O-H ... O-H ... en zig-zag (figure I.4).

La boehmite se trouve dans la nature dans certains minéraux de bauxite avec la gibbsite (hydrargillite) $Al(OH)_3-\gamma$ (5). Elle est généralement formée dans les procédés d'insolubilisation de l'aluminium sous forme d'alumine (20).

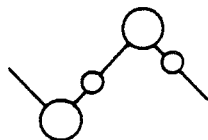
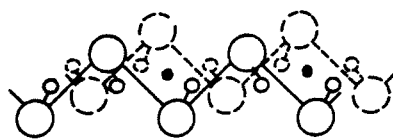


Figure I.3 Position des hydrogènes dans l'hypothèse où ils sont placés sur les segments O-O de la chaîne en zig-zag



- Oxygène
- Hydrogène
- Centre de symétrie

Figure I.4 Position des hydrogènes dans l'hypothèse où ils sont placés dans les sites 8 f de Wyckoff

Elle se forme également dans les hydroxydes coprécipités d'aluminium et de fer (III) sous conditions hydrothermales. La présence du trihydroxyde de fer, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, dans la bayerite, $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-}\alpha$, et l'augmentation du pH de la solution mère provoquent une meilleure cristallisation de la boehmite et un abaissement de sa température de formation (21). Lorsqu'elle est préparée par ces méthodes la boehmite est un composé bien cristallisé, mais son degré de cristallisation dépend de la taille des particules du produit de départ, de l'humidité et de la vitesse du chauffage (5)(20). De même les données structurales mentionnées plus haut peuvent être légèrement différentes suivant les conditions de préparation.

Une autre forme de boehmite, que l'on appelle PSEUDOBOEHMITE peut être préparée, cristallisée ou plus ou moins amorphe. Elle est obtenue lors de la précipitation d'alumine sous forme de gel à partir des solutions de chlorure d'aluminium AlCl_3 . De la pseudoboehmite ayant, des propriétés électriques, a été préparée par hydratation de fines feuilles d'aluminium préalablement oxydées dans l'air (22,23). La pseudoboehmite est une boehmite fortement surstoechiométrique en eau : $\text{Al}_2\text{O}_3, (1+\epsilon) \text{H}_2\text{O}$ avec $0,3 < \epsilon < 1,5$ (23,24,25) au lieu de $\epsilon = 0$ pour la boehmite. Cette eau excédentaire se trouve localisée sous forme moléculaire entre les feuillettes des doubles couches d'octaèdres et sa quantité dépend de l'histoire de l'échantillon (24).

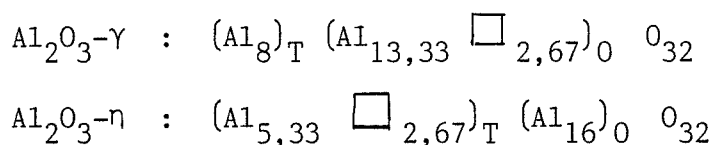
L'enthalpie de formation de la boehmite à 298°K est de $2 \cdot 10^3 \text{ kJ mole}^{-1}$ (20). Son entropie de formation à 298°K est de $97 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (20). Sa densité est de 3,09 (7).

I-3) LES ALUMINES DE TRANSITION

On distingue un grand nombre d'alumines Al_2O_3 , qui sont issues des trihydroxydes et des oxyhydroxydes d'aluminium par décomposition thermique. Ces alumines, appelées ALUMINES DE TRANSITION sont les produits intermédiaires qui précèdent la formation de l'alumine-alpha thermodynamiquement stable à haute température (figure I.1). La structure de certaines de ces alumines est inconnue ou mal connue, mais pour certaines autres on sait qu'elles cristallisent dans une structure spinelle. Elles se distinguent entre elles par une répartition différente des cations Al^{3+} et des lacunes cationiques, par le nombre d'hydroxyles qu'elles comportent, mais qui reste faible dans tous les cas, par le système et les dimensions de leur maille unitaire et finalement

par une cristallisation plus ou moins parfaite. Nous nous limiterons à l'étude des alumines de transition issues de la déshydroxylation de la boehmite.

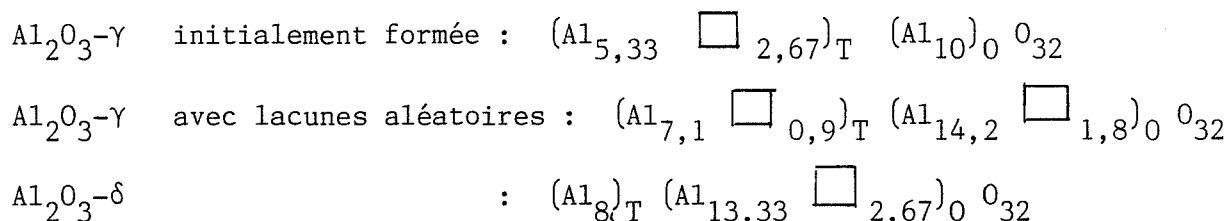
Lorsque l'on chauffe la boehmite on obtient soit l'alumine-gamma, soit l'alumine-êta (20) (26,27). Ces deux alumines, appelées ALUMINES DE TRANSITION DE BASSE TEMPERATURE, ont une structure spinelle à défauts. Elles se distinguent entre elles par un arrangement différent des cations Al^{3+} dans les sites octaédriques et tétraédriques (26) (28,29) et par des quantités d'hydroxyles différentes (28,29). Des études montrent que les lacunes cationiques seraient placées dans les positions octaédriques pour l'alumine-gamma et dans les positions tétraédriques pour l'alumine-êta (26) (28) ce que l'on peut schématiser par les formes :



dans lesquelles les indices "T" et "O" représentent respectivement les positions tétraédriques et octaédriques et le signe " \square " les lacunes.

Par une augmentation de la température l'alumine-gamma conduit à la variété delta vers 850°C et à l'alumine-thêta vers 1000°C. L'alumine-êta donne directement l'alumine-thêta à une température inférieure à celle nécessaire pour l'alumine-gamma (figure I.1). Ces alumines cristallisent dans une structure spinelle à défauts mais certains auteurs (30,31,32,33,34) montrent que la forme thêta aurait plutôt une structure équivalente à celle de l'oxyde de gallium- β ($Ga_2O_3-\beta$) dans lequel il y a autant de sites tétraédriques que des sites octaédriques (32), alors que les spinelles comportent habituellement deux fois plus de sites octaédriques que de tétraédriques. Les alumines-gamma, delta et thêta se distinguent entre elles principalement par une répartition différente des cations Al^{3+} et des lacunes cationiques. Des études faites en diffraction électronique et en diffraction des rayons-X (35) montrent que la séquence $Al_2O_3-\gamma \rightarrow Al_2O_3-\delta \rightarrow Al_2O_3-\theta$ est basée sur la migration des cations Al^{3+} à partir des sites octaédriques vers les sites tétraédriques accompagnée d'une modification des paramètres du réseau cristallin. Lors de la formation de l'alumine-gamma il y aurait prédominance des lacunes tétraédriques d'après certains auteurs (35,36,37), les cations Al^{3+} occupant la totalité des sites octaédriques, le reste de ces ions se plaçant en position tétraédrique. Ceci

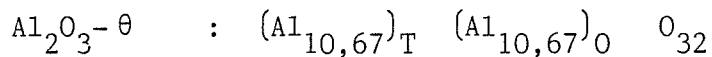
expliquerait la distorsion tétragonale observée pour l'alumine-gamma. Au cours du temps et avec l'augmentation de la température les lacunes auraient tendance à se répartir aussi bien dans les sites octaédriques que dans les sites tétraédriques (38) ce qui rend compte du fait que la maille unitaire de l'alumine-gamma devient de plus en plus tétragonale. Lorsque les lacunes octaédriques commencent à devenir prédominantes, la distorsion tétragonale de la maille s'amplifie et à ce stade il y aurait formation de l'alumine-delta, dans laquelle il y aurait uniquement des lacunes octaédriques ; les cations Al^{3+} occupent alors en priorité la totalité des sites tétraédriques (36,37). Ces modifications sont représentées comme suit (35) :



Cependant le sens de la migration cationique présentée ci-dessus est en contradiction avec les résultats d'autres études, que nous avons déjà mentionnés précédemment, et qui montrent que les lacunes cationiques se trouvent de préférence dans les positions octaédriques de l'alumine-gamma (25) (27,28) (40) et que la migration des cations Al^{3+} se fait des sites tétraédriques vers les sites octaédriques lors de la transformation : $Al_2O_3-\gamma \rightarrow Al_2O_3-\theta$ (38,39). En plus on remarque que les répartitions cationiques données ici pour les aluminés-gamma et-delta sont identiques à celles données au début de ce paragraphe par d'autres auteurs respectivement aux aluminés-êta et-gamma (26) (28). Ceci montre bien que des grandes similitudes existent entre les aluminés de transition et on a beaucoup de difficultés pour identifier la structure intime de chacune et par conséquent à décrire les processus de transformation d'une alumine à l'autre.

On est ainsi amené à se poser une question fondamentale : toutes les aluminés de transition constituent-elles des phases différentes ou est-ce la même phase avec la relation ordre-désordre entre elles ? L'ensemble des données rappelé ci-dessus nous donne la conviction que cette dernière interprétation est la bonne.

Vers 1000°C on obtient l'alumine-thêta qui semble cristalliser dans une structure identique à celle de l'oxyde de gallium-bêta et dans ce cas la répartition cationique proposée (30,31,32) est :



elle comporte alors autant de sites tétraédriques divalents que des sites octaédriques trivalents, tous étant occupés.

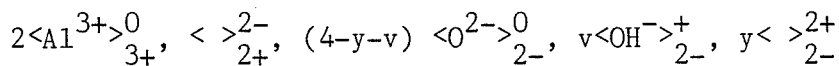
Cette alumine ne posséderait donc pas des lacunes cationiques et serait issue du frittage de l'alumine-delta. Elle possède un petit nombre de pores de grand diamètre, les autres alumines de transition présentant un très grand nombre de pores de faible diamètre. Ceci expliquerait la brutale diminution de la surface spécifique lors de la formation de l'alumine-thêta. Aussi cette forme d'alumine serait caractérisée par un réseau monoclinique au contraire des autres variétés d'alumine qui se présentent sous un réseau cubique compact (29,30,31) (34,35) (37). Sa densité est comparable à celle des autres alumines de transition et ceci s'expliquerait par le fait que les tétraèdres et les octaèdres de l'alumine-thêta sont liés entre eux par leurs sommets tandis que dans les spinelles ils sont reliés par leurs faces (32). D'autres auteurs pensent que l'alumine-thêta est obtenue lorsque tous les cations de la structure spinelle ont migré dans les sites octaédriques (39).

L'alumine-alpha est obtenue par chauffage à plus de 1150°C. Elle cristallise dans un réseau hexagonal compact de structure corindon. Si on considère le sous-réseau cationique, l'alumine-alpha ne possède que des positions octaédriques qui sont toutes occupées. Il n'y aurait pas des lacunes cationiques d'origine structurale. Il s'agit d'une phase différente et il n'y a pas lieu de rechercher une quelconque parenté entre les sites octaédriques de l'alumine-alpha et ceux des alumines de transition. Les octaèdres d'oxygènes sont reliés entre eux par leurs faces (32).

On remarque que toutes les études mentionnées jusqu'ici ne tiennent compte, pour expliquer la conversion d'une variété d'alumine à une autre, que de l'édifice cationique et aucune ne fait référence à l'influence des groupements hydroxyles contenus dans les alumines de transition et dont la présence est généralement admise (28) (31) (41,42). D'autres formulations dans lesquelles les hydroxyles substitués aux oxygènes apparaissent, ne tiennent pas compte du rapport existant entre les sites octaédriques et les tétraédriques de la structure spinelle. Une étude récente (43) donne pour l'alumine-gamma une représentation quasi-chimique dans laquelle on tient compte :

- du rapport entre les sites cationiques et anioniques : C/A = 3/4
- du rapport entre les positions cationiques tétraédriques divalentes et octaédriques trivalentes : T/O = 1/2
- la présence des groupements hydroxyles substitués aux oxygènes,

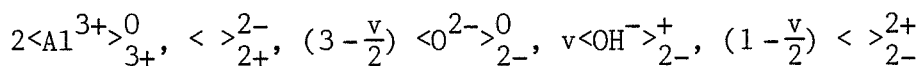
et en faisant l'hypothèse que les cations Al^{3+} occupent les positions trivalentes octaédriques en laissant les positions divalentes tétraédriques vides. Ainsi en utilisant la notation de Besson (Tableau 1) la formule de l'alumine-gamma est représentée en éléments de structure (43) :



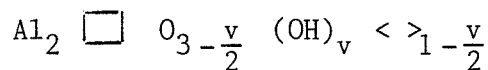
La neutralité électrique de ce composé impose :

$$v + 2y = 2 \implies y = 1 - \frac{v}{2} \quad (I.1)$$

et donc l'alumine-gamma s'écrit sous forme quasi chimique comme :

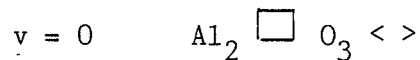


ou sous la forme

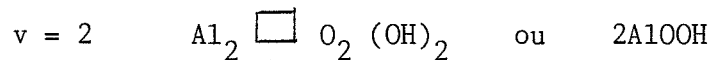


avec \square représentant les lacunes cationiques et $\langle \rangle$ les lacunes anioniques.

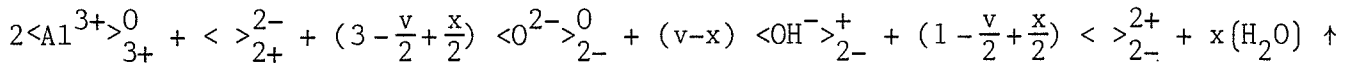
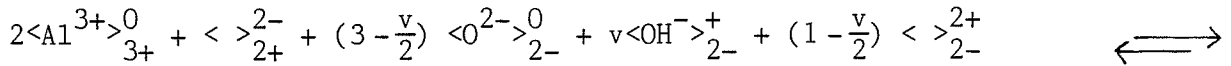
La relation (I.1) impose $0 \leq v \leq 2$. On remarque que lorsque $v = 0$ l'alumine a la composition chimique de la phase alpha ($Al_2O_3 - \alpha$) :



Lorsque $v = 2$, l'alumine a la composition chimique de la boehmite ($AlOOH$) :

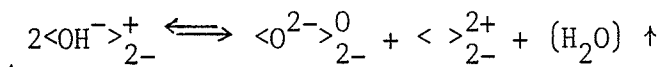


L'augmentation de la température provoque l'élimination des groupements hydroxyles deux par deux qui forment une molécule d'eau. Ce départ d'eau de l'alumine s'écrit de façon quasi-chimique :

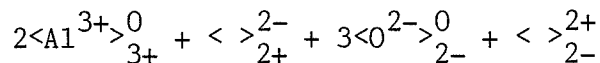


où $0 \leq x \leq v$ suivant la température et la pression de vapeur d'eau.

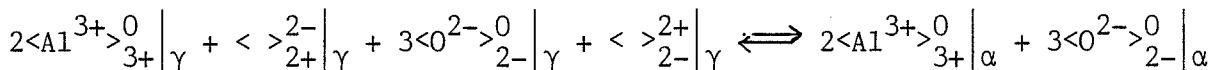
On constate que l'élimination de deux groupements hydroxyles crée dans le sous-réseau anionique une lacune divalente et un ion oxygène en position normale. L'équilibre ci-dessus se simplifie en effet comme suit :



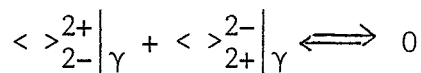
Lorsque la totalité des groupements hydroxyles est éliminée du réseau spinelle, la formule quasi-chimique de l'alumine s'écrit :



La transformation en alumine-alpha correspond alors à la réaction quasi-chimique (43) :



Le réseau hexagonal compact du type corindon de l'alumine-alpha ne comporte pas, donc, des sites vancants, ce qui revient à dire que la création de la nouvelle phase Al_2O_3 -alpha est le résultat de l'annihilation des lacunes cationiques et anioniques (43) et qui s'écrit :



I-4) CONCLUSIONS

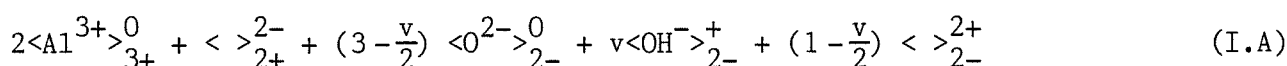
Suite aux considérations précédentes nous pouvons dire que les différences qui existent entre les formes éta, gamma, delta et probablement la forme thêta des alumines de transition sont suffisamment limitées pour les considérer comme une phase alumine et une seule que l'on appellerait tout simplement alumine de

transition ou, pour être cohérent avec la nomenclature concernant certains autres oxydes de composition et d'origine analogues, alumine-gamma. Tel est par exemple le cas du sesquioxyde-gamma du fer ($\text{Fe}_2\text{O}_3-\gamma$), qui a la même structure que l'alumine-delta, et qui est issu par chauffage et déshydroxylation du lépidocrocite ($\text{FeOOH}-\gamma$) isostructural de la boehmite. Egalement le sesquioxyde-gamma du fer conduit après traitement thermique à l'hématite ($\text{Fe}_2\text{O}_3-\alpha$), qui cristallise dans un réseau hexagonal compact de type corindon comme l'alumine-alpha.

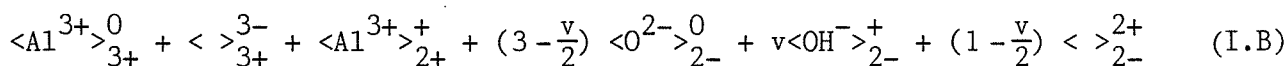
Par ailleurs, si on considère l'édifice anionique de l'alumine de transition, seul, ainsi que celui de la boehmite, comme une solution d'oxygènes et d'hydroxyles on est contraint à supposer que l'activité des hydroxyles joue probablement un rôle important sur la stabilité des réseaux cristallins et qu'elle est, au moins en partie responsable des modifications structurales qui marquent la transformation du réseau boehmitique en réseau spinelle et ensuite du réseau spinelle en corindon ou en forme thêta si cette dernière a effectivement la structure de l'oxyde-bêta de gallium.

Si on exprime les aluminés de transition à structure spinelle en éléments de structure, nous voyons que la distribution des cations peut varier entre deux cas limites :

- celui où les lacunes cationiques sont toutes localisées dans les sites tétraédriques divalents :



- celui où les lacunes cationiques se trouvent exclusivement dans les sites octaédriques trivalents :



Ceci impose à un certain nombre d'ions Al^{3+} de se trouver en position octaédrique d'ou leur notation $\langle \text{Al}^{3+} \rangle_{2+}$

Ainsi les différentes variétés des aluminés de transition ne diffèrent que par des arrangements cationiques entre les deux formes limites (I.A) et (I.B).

La nature de l'édifice anionique, c'est-à-dire sa composition en groupements hydroxyles n'est pas apparemment en relation directe avec la distribution des cations dans l'édifice cationique. Lors de la conversion d'une alumine de transition à l'autre, il semble que l'élévation de la température agit séparément mais parallèlement sur les deux sous-réseaux, anionique et cationique. Mais la thermodynamique ne fait que des bilans et elle ne permet pas de définir une relation entre l'élimination des groupements hydroxyles de l'alumine de transition et la migration des cations.

CHAPITRE II

Chapitre II

METHODES EXPERIMENTALES

Nous avons au cours de cette étude utilisé différentes techniques expérimentales. Nous en donnons dans ce chapitre une description sommaire.

II-1) SPECTROGRAPHIE DE DIFFRACTION DES RAYONS-X

L'évolution de la structure de la boehmite en fonction de la température et sa transformation en alumine de transition ont été suivies à l'aide d'un diffractomètre des rayons-X de type "D500 SIEMENS" couplé à un ordinateur "DIGITAL PDP 11/23". Le générateur des rayons-X est un tube à anticathode de cuivre dont la longueur d'onde est celle de la raie K_{α} du cuivre ($\lambda_{Cu}(K_{\alpha}) = 1,5418 \text{ \AA}$). Le chauffage est assuré par une chambre chauffante "ANTON-PAAR" placée sur le diffractomètre. Le ordinateur fournit à la fois l'angle de diffraction en 2θ , la distance interréticulaire correspondante et les intensités relatives des pics. L'échantillon est placé sur un support en platine ou en or.

II-2) THERMODESORPTION-SPECTROMETRIE DE MASSE

On a utilisé cette méthode d'analyse pour voir si d'autres substances, en plus de l'eau, s'éliminent lors du chauffage de la boehmite, ce qui, le cas échéant, nous induirait en erreur lors du calcul de la teneur en eau de l'échantillon par la variation de la masse en analyse thermogravimétrique.

L'échantillon sous forme de poudre est placé dans un tube en quartz plongeant dans un four vertical.

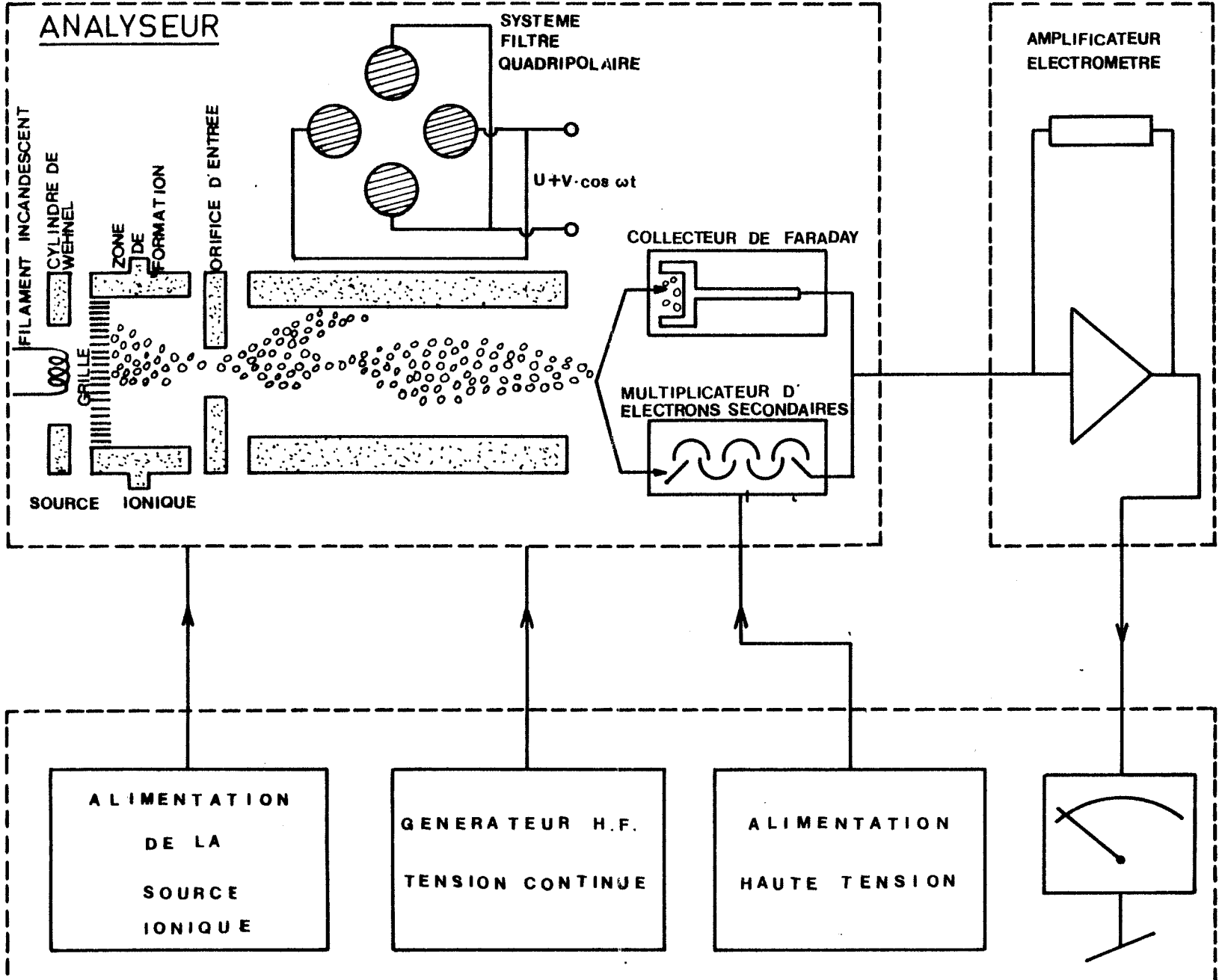


Figure II.1 Schéma descriptif du spectromètre de masse

Le spectromètre de masse utilisé est le modèle "BALZERS QMG 11" qui sépare les ions selon leur charge et leur masse, en se servant des propriétés oscillatoires des ions chargés dans un champ électrique quadripôle à haute fréquence (figure II.1). Les atomes ou molécules de gaz à analyser sont ionisés par chocs électroniques et les molécules complexes sont divisées en composants simples, dans la source ionique. Les électrons primaires sont émis par un filament et propulsés dans la chambre de formation des ions. De la chambre de formation sort un courant ionique positif qui passe par l'intermédiaire d'un système de bâtonnets dans un collecteur de Faraday ou dans un multiplicateur d'électrons secondaires.

Le courant ionique, mesuré au moyen d'un électromètre, est proportionnel à la pression partielle et il permet d'analyser la composition d'un mélange de vapeur ou de gaz dont les différents composants, avec leurs pressions partielles, forment la pression totale régnant dans le tube en quartz qui plonge dans le four. La pression totale de vapeur ou de gaz doit être suffisamment basse pour que les atomes ou molécules de gaz puissent s'ioniser par les chocs électroniques. On peut ainsi mesurer et surveiller le dégagement qui provoque la perte de masse de l'échantillon, lors du chauffage de celui-ci.

II-3) ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (A.T.G.)

On a suivi la déshydratation de la boehmite par analyse thermogravimétrique. Le four utilisé est un four vertical 1000°C "SETARAM" à deux éléments chauffants. Un thermocouple est placé tangentiellement à la face interne de l'un des éléments chauffants et, relié à un régulateur-programmateur "SETARAM P.R.T. 3000", il assure la régulation de la température. Un second thermocouple est placé à l'intérieur du tube en quartz, de l'autre élément chauffant à proximité immédiate de l'échantillon et, relié à un enregistreur potentiométrique, il permet le contrôle de la température de l'échantillon (figure II.2). Les deux thermocouples sont en Platine-Platine Rhodié 10 %. L'enregistreur potentiométrique "SEFRAM" est à deux voies permettant de tracer simultanément la variation de la masse de l'échantillon et la température en fonction du temps.

Un système de pompage nous permet de faire le vide dans l'appareillage de mesure et ainsi de travailler sous pression de vapeur d'eau saturante pure.

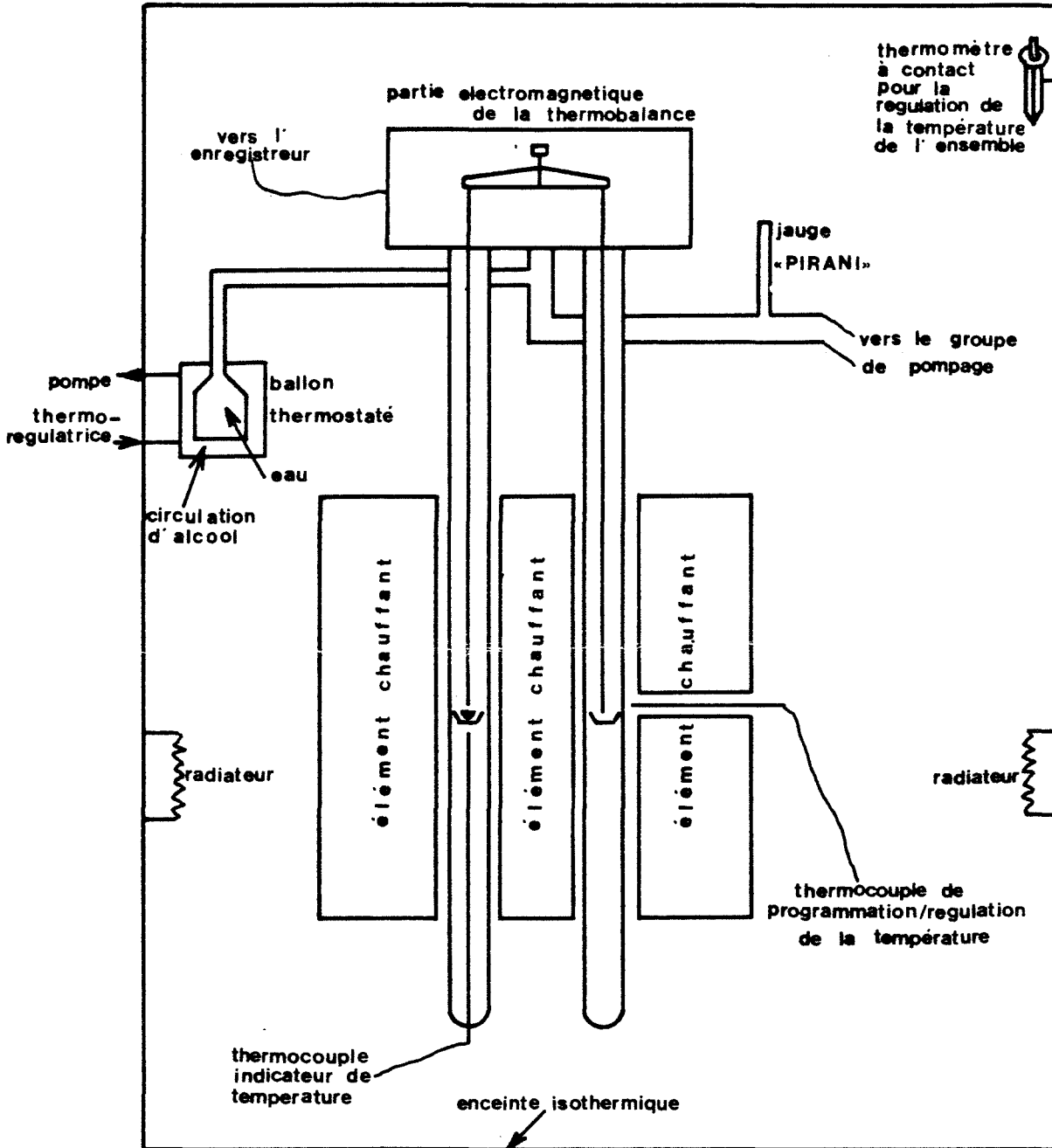


Figure II.2 Schéma descriptif du dispositif d'analyse thermique différentielle sous atmosphère de vapeur d'eau contrôlée

Ce système de pompage comporte une pompe à palettes "ALCATEL" pour le vide primaire et une pompe à diffusion d'huile "LEYBOLD-HERAUS" pour le vide secondaire. On peut ainsi obtenir un vide relatif de 10^{-7} atmosphères. La mesure de la pression est assurée par une sonde thermique de tube Pirani "MEDIOVAC TPF 4" placée verticalement, le connecteur vers le haut et suffisamment éloignée de l'échantillon pour éviter toute source de pollution. Elle est reliée à un manomètre "MEDIOVAC 4V" qui assure le contrôle du vide.

Un ballon chauffant à double paroi nous permet d'opérer sous pression de vapeur d'eau contrôlée. Entre les deux parois du ballon il y a circulation d'alcool dont la température est fixée par une pompe thermorégulatrice "LAUDA". Le volume limité par la paroi interne du ballon contient de l'eau distillée. Ainsi la température de l'eau peut varier entre -10°C et $+50^{\circ}\text{C}$. L'ensemble de l'appareillage est placé dans une enceinte chauffée par trois radiateurs qui permettent d'obtenir une température maximale de 65°C . On évite ainsi que le contact avec les parois de l'appareillage provoque la condensation de la vapeur d'eau lorsqu'elle est portée à une température supérieure à l'ambiante.

II-4) SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

On a procédé à l'analyse des spectres de transmission infra-rouge pour identifier nos échantillons initiaux et finaux et pour rechercher et caractériser la nature de l'eau dans ces produits.

L'appareil utilisé est un spectrographe "PERKIN-ELMER 683" couplé à un calculateur "DIGITAL PDP 11/23". Un élément chauffant peut s'adapter pour suivre l'évolution du spectre pendant le chauffage.

Les spectres sont tracés entre 4000 cm^{-1} et 200 cm^{-1} . L'échantillon est dispersé dans du bromure de potassium anhydre (KBr) à une concentration de 0,7 % en masse. Le mélange est comprimé en pastilles de 150 mg environ et sous une pression de 6 tonnes/cm^2 . Certains échantillons sont analysés sans les comprimer mais leur poudre est placée, pure, entre deux pastilles de bromure de potassium de 90 mg chacune et comprimées sous 6 tonnes/cm^2 .

II-5) ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (A.T.D.)

On a utilisé cette méthode pour déterminer la température de transition de la boehmite en alumine-gamma.

L'appareillage utilisé est un four d'analyse thermique différentielle "PERKIN-ELMER DTA 1700" associé à un contrôleur d'analyse thermique "PERKIN-ELMER System 7/4". La mesure de la température se fait par deux thermocouples Platine-Platine Rhodié 10 % placés à la surface de l'échantillon et de la référence, et fixés aux coupelles.

II-6) ANALYSE ENTHALPIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (D.S.C.)

L'analyse enthalpimétrique différentielle est une technique relativement récente qui permet de déterminer la température à laquelle un composé subit une transformation et la quantité de chaleur mise en jeu. Il s'agit donc d'une méthode ressemblant à l'analyse thermique différentielle, mais des différences fondamentales existent entre ces deux méthodes. Ainsi l'avons nous utilisée comme complément de l'analyse thermique différentielle à cause de sa meilleure sensibilité aux basses températures.

Les analyseurs thermiques différentiels (44) mesurent la différence de température qui existe entre un échantillon et une référence inerte chimiquement lors d'une transformation endothermique ou exothermique de l'échantillon. L'échantillon et la référence sont chauffés simultanément par une même source thermique.

Un analyseur enthalpimétrique différentiel détermine l'enthalpie mise en jeu lors d'une transformation physique ou chimique. Un échantillon et une référence inerte sont placés dans deux coupelles chauffées séparément par deux sources thermiques. L'échantillon et la référence sont toujours à la même température, même au moment où l'échantillon subit une transformation. Ceci est obtenu en utilisant une compensation de puissance lorsque une différence de température se produit entre l'échantillon et la référence à cause d'une transformation endo ou exo-thermique. Par conséquent la puissance d'entrée est ajustée entre les deux éléments chauffants. Ainsi la température de la tête de mesure de l'échantillon est maintenue constante jusqu'à ce que la température

de la tête de mesure de la référence s'ajuste de façon continue et automatique à l'aide de la puissance de chauffe. Les aires des pics obtenus lors d'une transformation de l'échantillon sont exprimés en unités de puissance car ils représentent la différence de chaleur fournie à l'échantillon et à la référence. On enregistre donc dH/dt , H étant l'enthalpie qui accompagne le processus.

L'avantage de cette méthode est que les aires des pics étant en unités de puissance peuvent être facilement convertis en unité d'énergie, ce qui est difficile en analyse thermique différentielle car les aires des pics sont en unité de température ($\Delta T/T$).

CHAPITRE III

Chapitre III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

III-1) DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS-X

Le but de ces expériences est d'identifier notre échantillon de boehmite, de suivre l'évolution de son spectre lors du chauffage et d'identifier le produit d'arrivée.

Le spectre de l'échantillon de départ est tracé pour les angles 2θ compris entre 13 degrés et 90 degrés et il s'agit bien de celui de la boehmite (figure III.1), d'après la fiche ASTM référence 21-1307.

Pour suivre l'évolution du diffractogramme de la boehmite pendant l'augmentation de la température et jusqu'à obtention de l'alumine de transition de basse température, on était contraint de choisir un domaine restreint d'angles 2θ , afin que le balayage soit de courte durée pour chaque température et limiter ainsi la durée totale de l'expérience. Aussi on a dû choisir le domaine de balayage de façon à ce qu'il y ait existence aussi bien des pics de la boehmite que de l'alumine de transition de basse température, qu'ils soient intenses et qu'ils ne se superposent pas de façon gênante. Le domaine d'angles 2θ ainsi choisi est compris entre 35 degrés et 50 degrés.

A la température ambiante le spectre obtenu, celui de la boehmite, présente des pics situés à 38,55 et 46,12 degrés 2θ et un massif situé à 49,33 degrés 2θ (figure III.2a).

Lors du chauffage et à partir de 130°C il y a dédoublement de ce dernier massif et on commence à bien distinguer les deux maximums (figure III.2b), qui sont alors situés à 48,91 et à 49,29 degrés 2θ . Avec l'élévation de la température ces deux pics s'éloignent l'un de l'autre à cause de leurs déplacements simultanés, le premier vers les plus petits angles 2θ , le second vers les plus

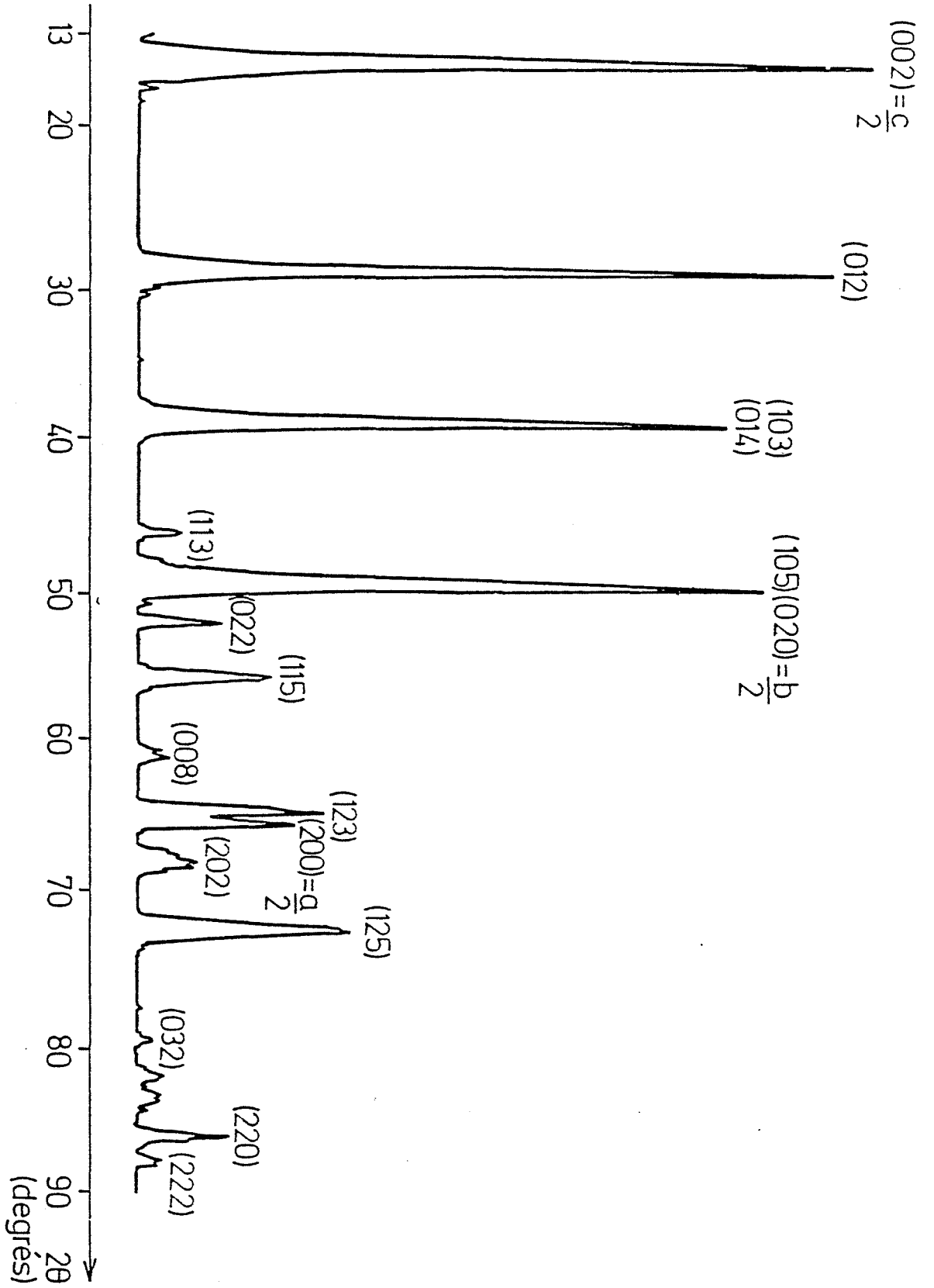


Figure III.1 Spectrogramme aux rayons-X de l'échantillon de boehmite étudié

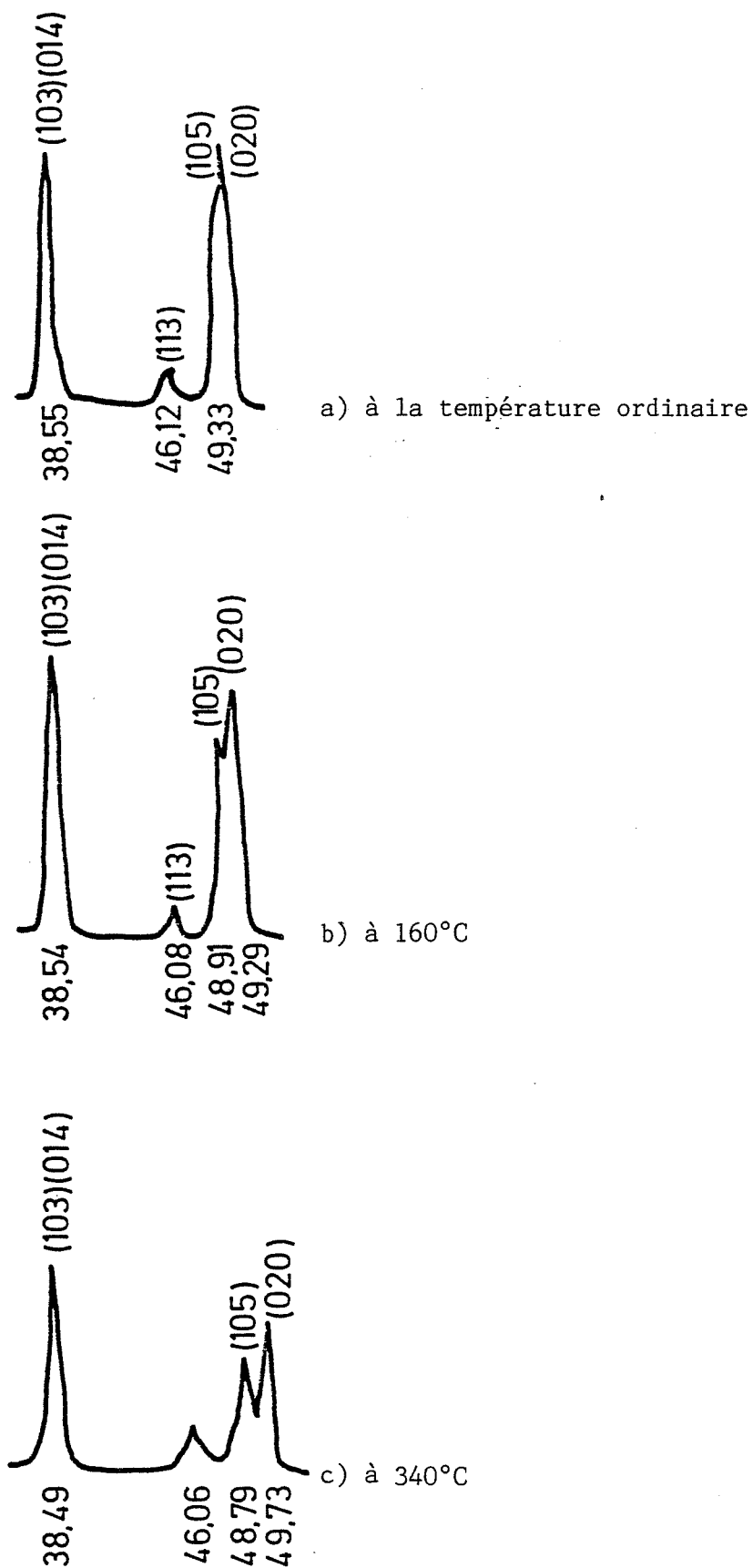


Figure III.2 Evolution du spectrogramme aux rayons-X de la boehmite avec la température

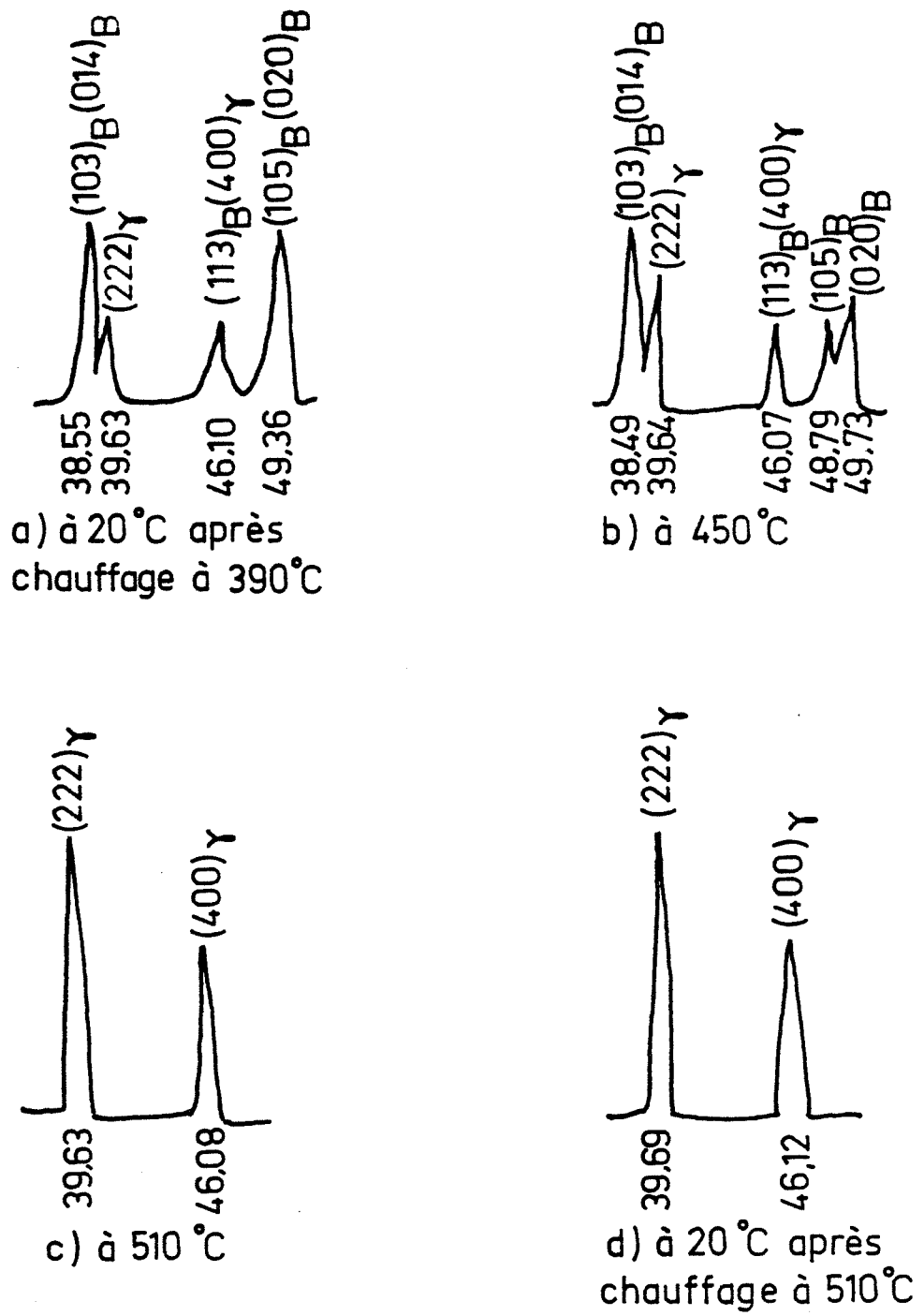


Figure III.3 Evolution d'une partie du spectrogramme aux rayons-X de la boehmite avec la température

grands. Aussi ils deviennent moins intenses (figure III.2c). Si la température ne dépasse pas 340°C, le spectre reprend lors du refroidissement à chaque température son allure antérieure, et les deux pics situés vers 49,3 degrés 2 θ constituent de nouveau un seul massif à partir de 95°C et en-dessous.

Au-dessus de 340°C un pic fait son apparition à 39,63 degrés 2 θ et à partir de 390°C le pic situé à 46,10 degrés 2 θ devient plus intense. Après refroidissement à la température ordinaire le spectre reste inchangé (figure III.3a). Ces deux pics appartiennent à l'alumine-gamma d'après la fiches ASTM référence 10-425.

A 450°C ces pics deviennent très intenses (figure III.3b) et si on continue le chauffage, les pics situés à 38,49 - 48,79 et 49,73 degrés 2 θ , qui appartiennent à la boehmite, disparaissent et on est en présence du spectre caractéristique de l'alumine-gamma à partir de 510°C environ, pour une vitesse de montée en température de l'ordre de 20°C/minute, avec deux seuls pics situés à 46,08 et 39,63 degrés 2 θ (figure III.3c) qui correspondent respectivement aux plans (400) et (222) de l'alumine de transition de basse température ("gamma"). Lors du refroidissement à la température ambiante aucune modification de ce dernier diffractogramme n'est observée, il reste toujours identique à celui de l'alumine-gamma (figures III.3d).

III-2) THERMODESORPTION ET SPECTROMETRIE DE MASSE

Le but de cette analyse est d'examiner si des gazs autres que la vapeur d'eau s'éliminent, pendant le traitement thermique de la boehmite, à des quantités suffisamment importantes pour qu'elles soient prises en compte lors des expériences en thermogravimétrie. L'analyse a porté sur les gazs suivants : H₂O, H₂, CO₂, NO, NO₂, NO₃.

La quantité d'eau éliminée pendant le chauffage (figure III.4) est très importante, tandis que pour les autres substances on n'observe que quelques traces qui représentent entre le centième et le millième de la quantité de l'eau et d'hydroxyles dégagés. Le dégagement des vapeurs d'eau passe par un maximum à la température de 490°C, lors d'une vitesse de montée en température de 20°C/minute. A partir de 540°C la perte d'eau devient faible, cependant

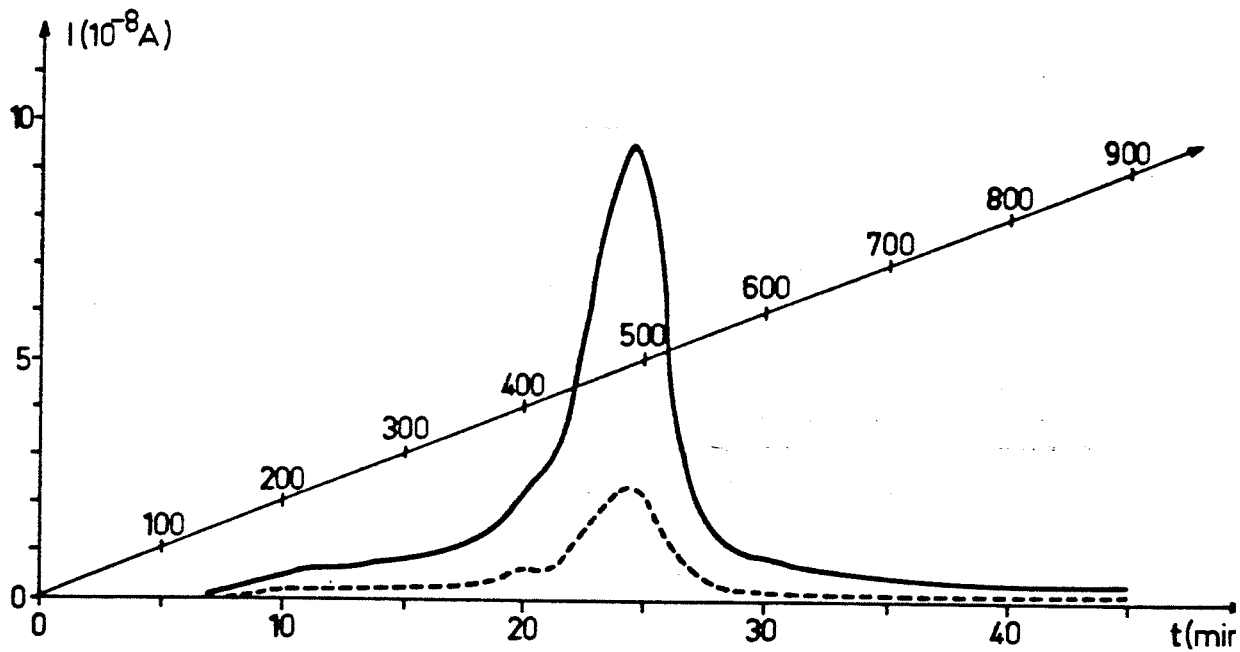


Figure III.4 Spectrogramme de masse des substances désorbées lors du chauffage de la boehmite

- le trait continu correspond à l'eau
- le trait discontinu correspond aux hydroxyles issus de la décomposition des molécules d'eau dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse et ne proviennent pas directement de l'échantillon.

elle se poursuit encore jusqu'à 900°C, température maximale de notre traitement.

III-3) ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (A.T.D.) ET
ANALYSE ENTHALPIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (D.S.C.)

Ces expériences sont effectuées dans le but de mettre en évidence les effets thermiques qui accompagnent les éventuelles transformations de la boehmite. Pour chacune des deux méthodes on a utilisé comme échantillon de référence l'alumine-alpha qui ne subit aucune transformation pendant le traitement thermique.

L'analyse thermique différentielle effectuée dans l'air avec une vitesse de chauffage de 20°C/minute, montre un pic endothermique vers 490°C (figure III.5a). L'étendue de ce pic, sur l'échelle des températures, est comprise entre 320°C et 555°C, et elle coïncide bien avec celle du pic obtenu en thermodesorption (figure III.4). La même expérience est réalisée pour une vitesse de chauffage de 2°C/minute. Le thermogramme obtenu (figure III.5b) montre que le pic endothermique est déplacé vers les plus basses températures par rapport à la précédente expérience. Il s'étend entre 300°C et 490°C avec son maximum situé à 460°C. Il est aussi moins intense que celui obtenu pour une vitesse de chauffage de 20°C/minute.

En analyse enthalpimétrique différentielle dans l'air, et pour une vitesse de montée en température de 20°C/minute, on obtient un thermogramme (figure III.6) identique à celui de l'analyse thermique différentielle pour la même vitesse de chauffage. A cause de la meilleure ligne de base de l'analyse enthalpimétrique dans les basses températures, on distingue mieux le pic endothermique situé à 120°C et on détermine avec davantage de précision le début du grand pic situé entre 330°C et 580°C.

Des essais ont été effectués en analyse thermique différentielle sous deux pressions de vapeur d'eau différentes et pour une vitesse de chauffage de 20°C/minute. Les deux pressions appliquées sont de 405 pascals et de 2530 pascals, des contraintes techniques ne nous permettant pas d'appliquer un écart plus grand entre les deux pressions extrêmes de vapeur d'eau. Le pic

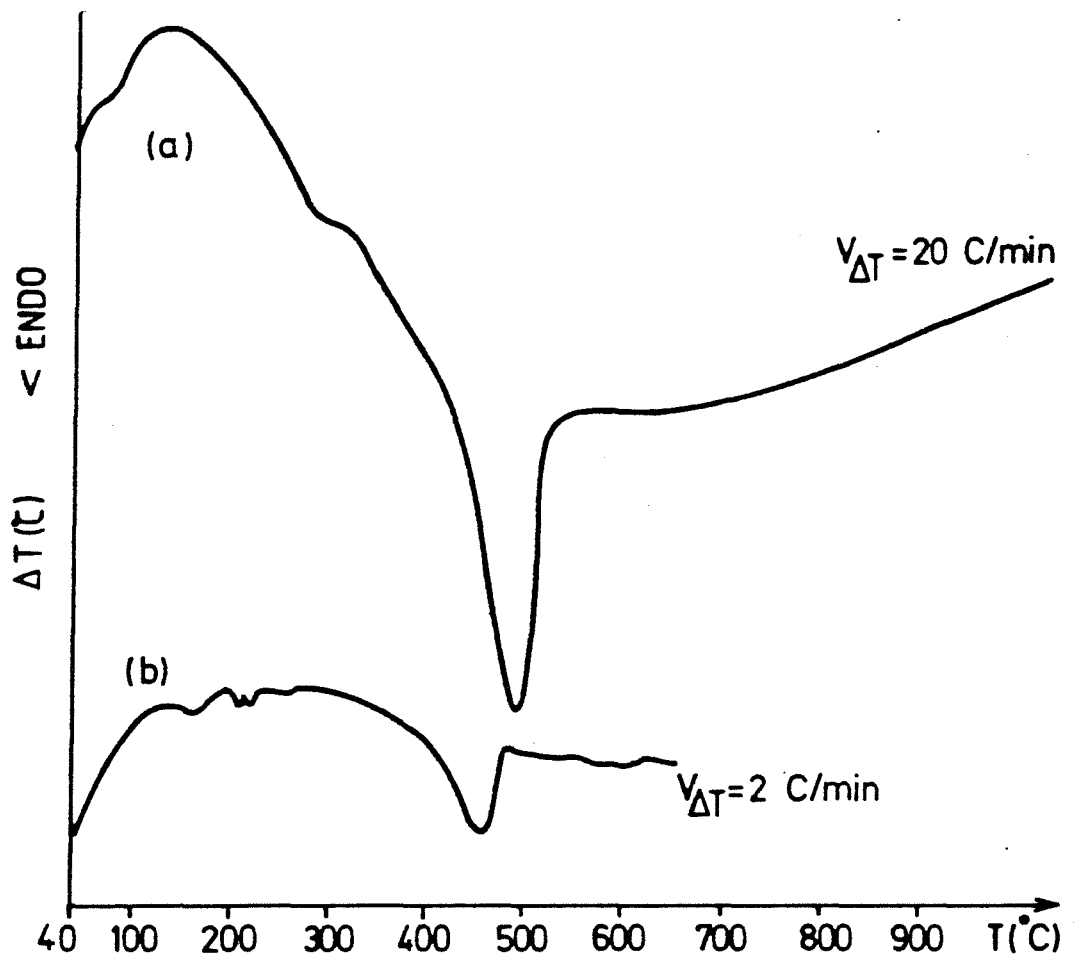


Figure III.5 Analyse thermique différentielle
Thermogrammes de la boehmite à deux vitesses
de montée en températures différentes

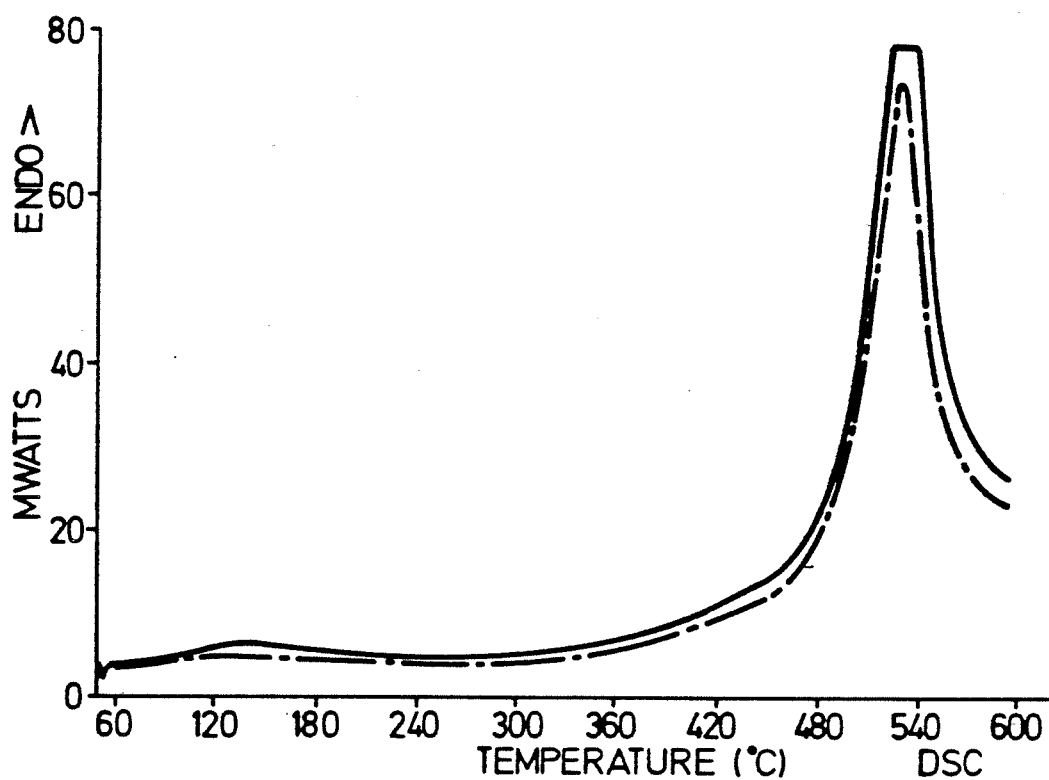


Figure III.6 Analyse enthalpimétrique différentielle

Thermogramme de la boehmite pour une vitesse de montée en température de 20°C/minute. Le tracé en pointillé correspond à une plus faible sensibilité qui permet de faire apparaître la totalité du grand pic à 520°C

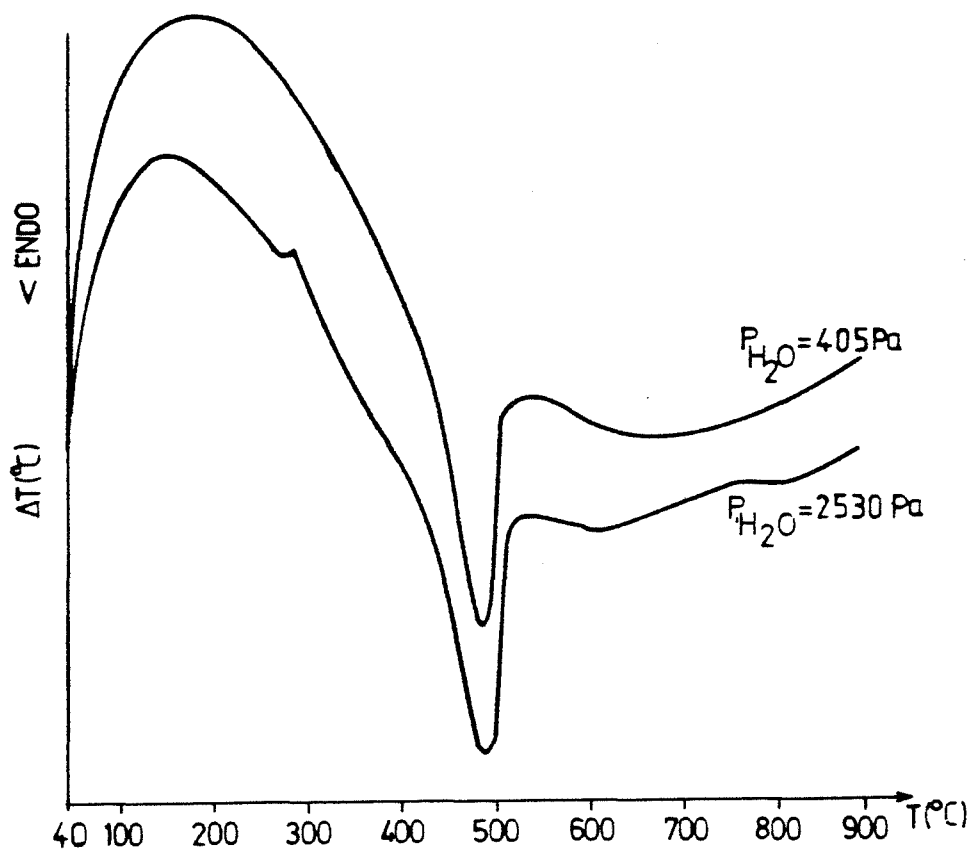


Figure III.7 Analyse thermique différentielle effectuée sous deux pressions de vapeur d'eau différentes sur une vitesse de montée en température de 20°C/mn.

endothermique est situé dans les deux cas à 490°C (figure III.7) et les deux thermogrammes obtenus sous vapeur d'eau sont identiques à celui obtenu sous air. La seule différence semble être la dérive de la ligne de base qui est plus importante lors de la pression la plus faible, ainsi que l'apparition d'un pic peu intense situé vers 260°C lors de la pression de vapeur d'eau de 2530 pascals. Ce dernier pic apparaît aussi dans le thermogramme effectué dans l'air et il est situé vers 280°C (figure III.5a).

III-4) ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

a) Analyse thermogravimétrique non isotherme dans l'air

Nous avons suivi la perte de masse subie par la boehmite en fonction du temps et de la température, lors de sa déshydratation et de sa transformation en alumine de transition. La vitesse de chauffage est constante, 2°C/mi-
nute. La courbe thermogravimétrique obtenue (figure III.8) présente deux pertes de masse importantes. La première a lieu aux basses températures, entre 30°C et 170°C, et la seconde aux températures élevées, entre 220°C et 470°C environ, avec un très sensible changement de pente vers 410°C.

Pour les températures supérieures à 500°C on observe un pseudopalier qui traduit une légère perte de masse.

Après refroidissement à la température ordinaire on observe une très lente reprise de poids qui est d'autant plus importante que la température de calcination est faible. Cette masse reprise lors du refroidissement, est éliminée par chauffage à moins de 180°C.

b) Analyse thermogravimétrique non isotherme en atmosphère de vapeur d'eau pure

On a étudié l'influence de la pression de vapeur d'eau sur la déshydratation de la boehmite. Notre dispositif pour fixer la pression de vapeur d'eau nous permet de travailler dans un domaine de températures d'eau entre -10°C et +50°C, ce qui correspond à des pressions comprises entre 260 pascals et 12400 pascals. Lors de l'application des pressions de vapeur d'eau les plus élevées nous sommes contraints de chauffer l'ensemble de notre appareillage à

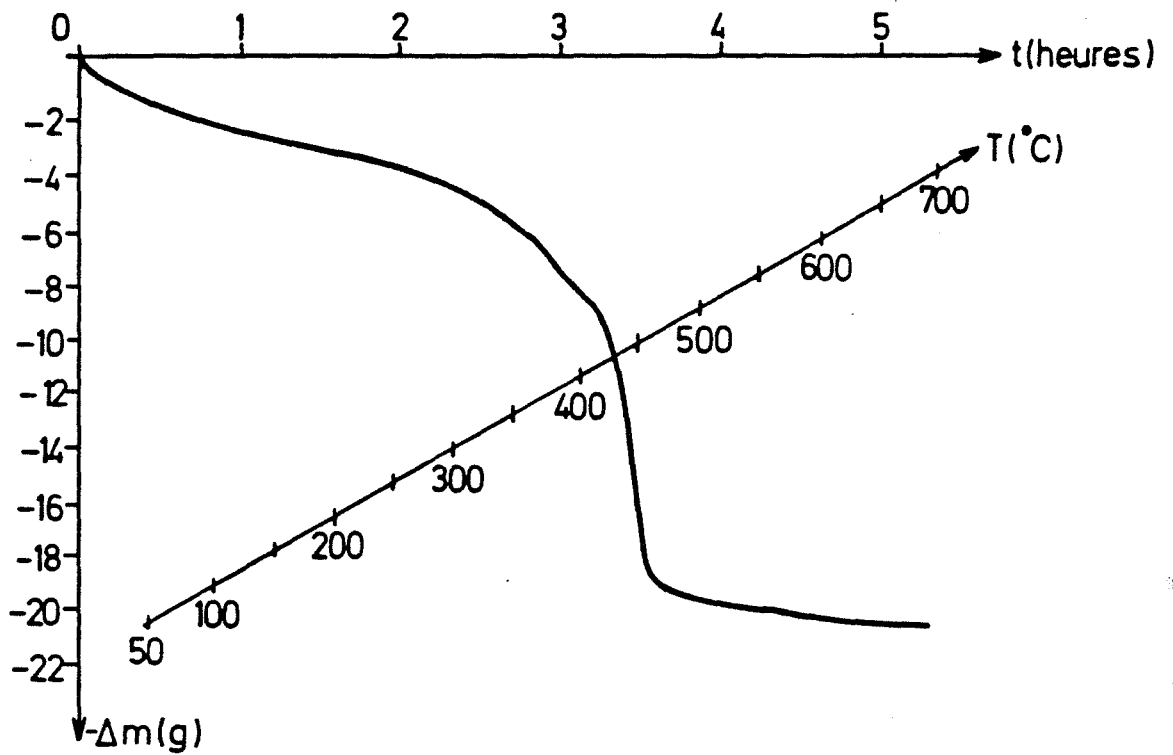


Figure III.8 Analyse thermogravimétrique à l'air

Perte de masse de deux moles de boehmite (2AlOOH) ou 1 mole $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

La vitesse de chauffage est de $2^\circ\text{C}/\text{minute}$

50°C minimum. On évite ainsi l'existence de points froids dans notre système de mesure et par conséquent la condensation de la vapeur d'eau sur les parois de la thermobalance. Ceci nous oblige à commencer toutes nos expériences à 50°C pour avoir dans tous les cas de pression de vapeur d'eau la même température initiale. Lorsque la température est stabilisée à 50°C, on introduit la vapeur à la pression désirée après avoir créé un vide relatif de 10^{-3} torr. Après stabilisation de la thermobalance sous la vapeur d'eau, on commence le traitement thermique.

Les courbes thermogravimétriques obtenues sous deux pressions de vapeur d'eau extrêmes (figure III.9) montrent que la première perte de masse, située aux basses températures, est plus importante pour la pression de vapeur d'eau la plus élevée. On observe aussi le même décalage entre les deux quasipaliers finaux. Ceux-ci se superposent lorsque l'on fait abstraction de la première perte de masse à chaque courbe (figure III.10). On observe alors que la perte de masse la plus importante, située vers 400°C, a lieu à des températures légèrement plus élevées pour la pression de vapeur d'eau la plus forte. La légère perte de masse traduite par la pente des quasipaliers finaux et mesurée entre la température du début de ces quasipaliers et 1000°C, semble être la même, sous ces conditions de chauffage, pour les deux pressions de vapeur d'eau appliquées.

c) Analyse thermogravimétrique isotherme en atmosphère de vapeur d'eau pure

Nous avons étudié l'influence de la pression de vapeur d'eau pure sur la quantité d'eau restant fixée au solide à une température donnée. Pour chaque expérience, on a tenu compte de la quantité d'eau physisorbé sur l'échantillon, afin de ne prendre en compte que les molécules d'eau éliminées provenant des ions hydroxyles de la boehmite.

Pour cela nous avons effectué l'analyse thermogravimétrique en isotherme, d'un échantillon de boehmite, pour cinq pressions de vapeur d'eau différentes : 260, 1226, 1886, 4532, 8264 pascals.

Pour chaque pression de vapeur d'eau les expériences sont effectuées de la façon suivante : lors du chauffage, on attend pour chaque température la stabilisation de la masse, ce qui demande plusieurs semaines avant d'augmenter à nouveau la température.

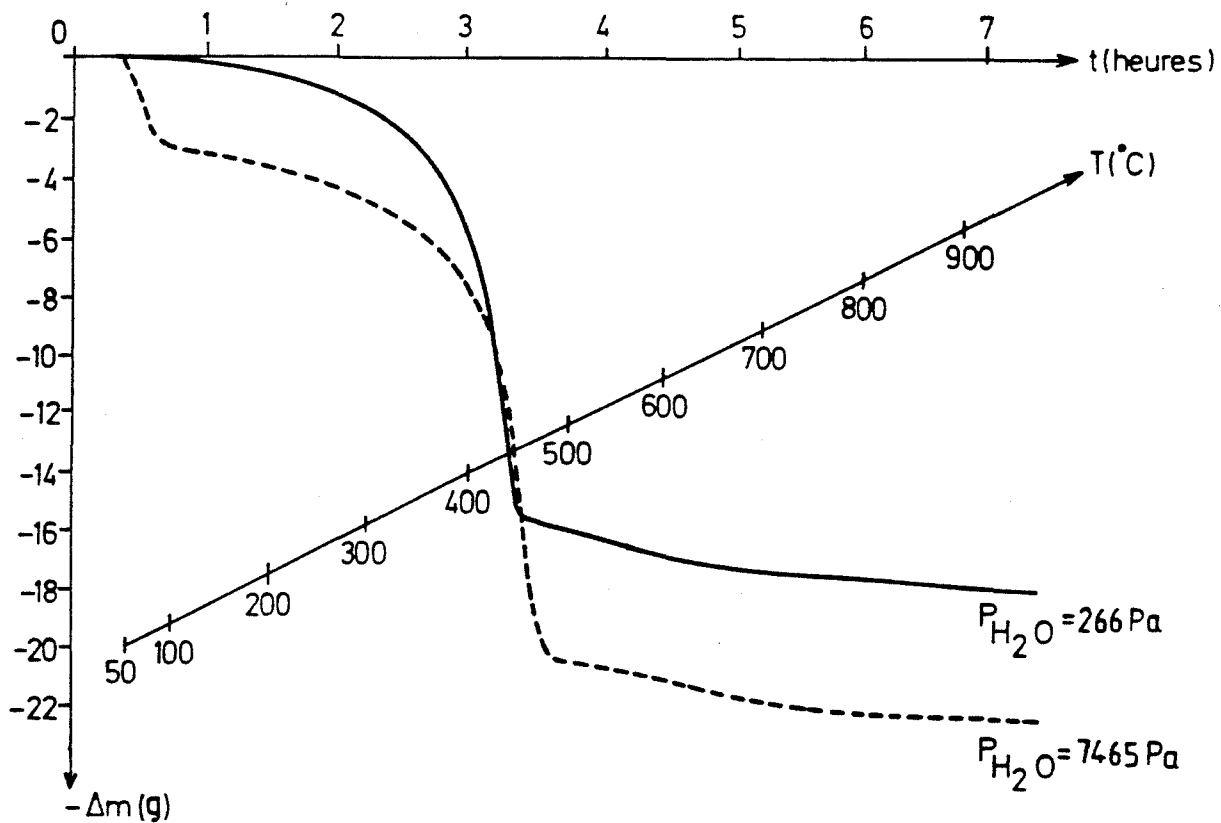


Figure III.9 Analyse thermogravimétrique sous deux pressions de vapeur d'eau pure
Comparaison de l'évolution des pertes totales de masse (eau adsorbée comprise),
par deux moles de boehmite ($2\text{Al}(\text{OH})_3$) ou 1 mole $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
La vitesse de chauffage est de $2^{\circ}\text{C}/\text{minute}$

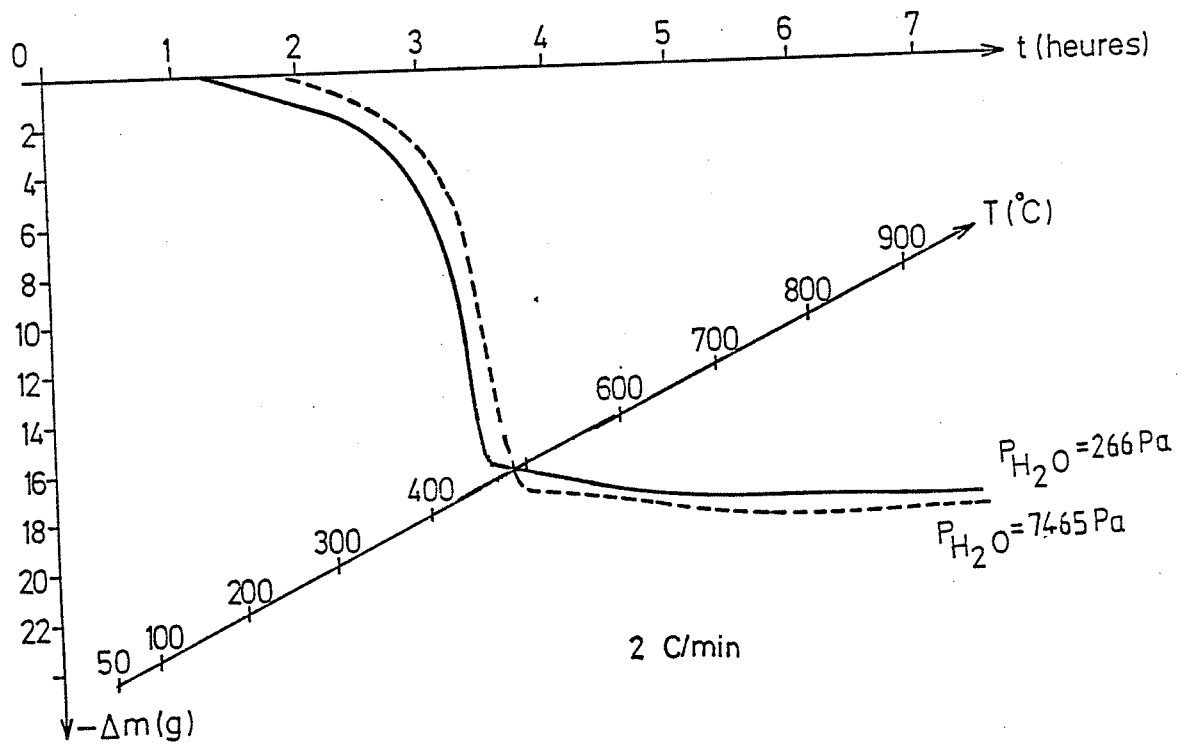


Figure III.10 Evolution de la perte de masse par deux moles de boehmite ($2Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) ; ou 1 mole Al_2O_3 , H_2O sous deux pressions différentes de vapeur d'eau pure, extraction faite de l'eau adsorbée, lors d'une vitesse de chauffage de $2^\circ C/minute$.

On peut ainsi associer à chaque température et à chaque pression, la quantité d'eau qui fait partie de la structure du solide que l'on exprime par " ϵ = nombre de moles d'eau fixées à une mole Al_2O_3 , ou deux atomes-grammes d'aluminium", c'est-à-dire à $2AlOOH$. Le faisceau des courbes obtenues pour les différentes pressions de vapeur d'eau (figure III.11) montre que le début de déshydratation de la boehmite est décelé à des températures d'autant plus élevées que la pression de vapeur d'eau est plus forte (Tableau III.1).

TABLEAU III.1

P_{H_2O} (Pa)	260	1226	1886	4532	8264
P_{H_2O} (atm)	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$12 \cdot 10^{-3}$	$18,6 \cdot 10^{-3}$	$44,7 \cdot 10^{-3}$	$81,6 \cdot 10^{-3}$
T(C)	190	200	212	232	232

La figure III.12 donne la variation du nombre de moles, ϵ , de l'eau contenue par mole d' Al_2O_3 en fonction de la pression de la vapeur d'eau appliquée pour différentes températures. Ainsi l'examen des courbes des figures III.11 et III.12 montre que la quantité d'eau contenue dans la boehmite est fonction de la température et de la pression :

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_P < 0 \quad (\text{figure III.11})$$

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p}\right)_T > 0 \quad (\text{figure III.12})$$

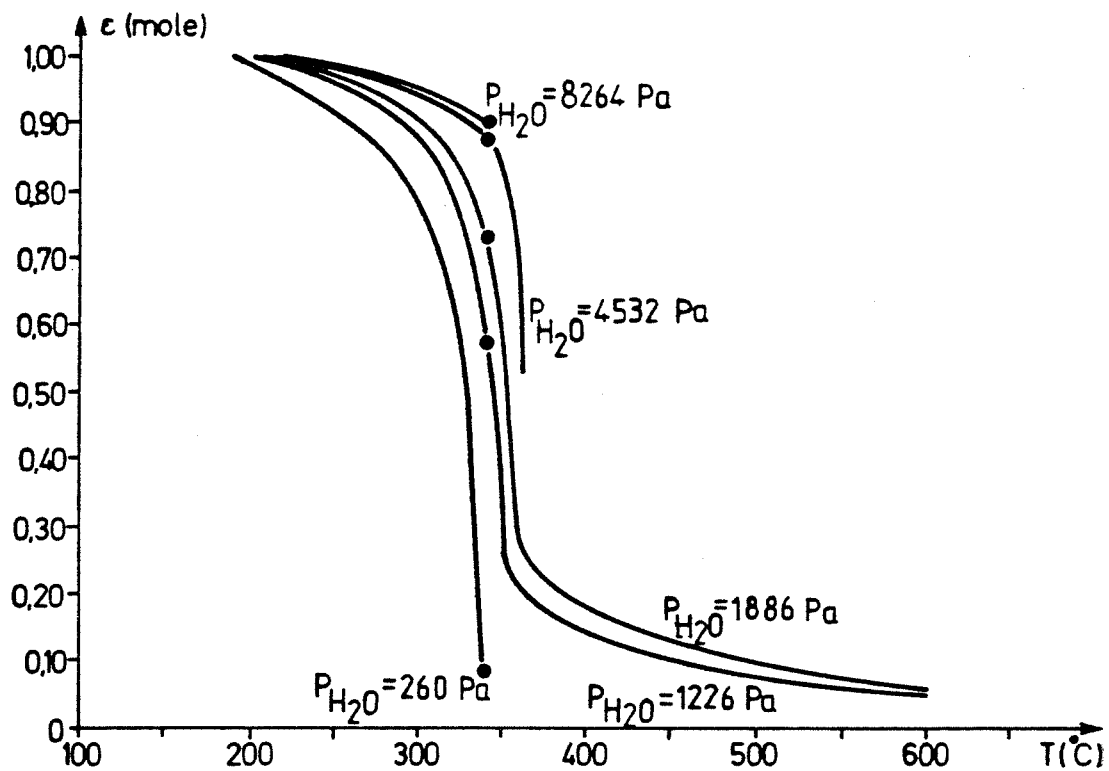


Figure III.11 Analyse thermogravimétrique à vitesse de chauffage infiniment lente. Comparaison de l'évolution des pertes de masse par deux moles de boehmite ($2AlOOH$), ou 1 mole Al_2O_3 , H_2O sous différentes pressions de vapeur d'eau pure

Les points représentent la composition en eau de l'équilibre pour chaque pression à l'isotherme de 340°C

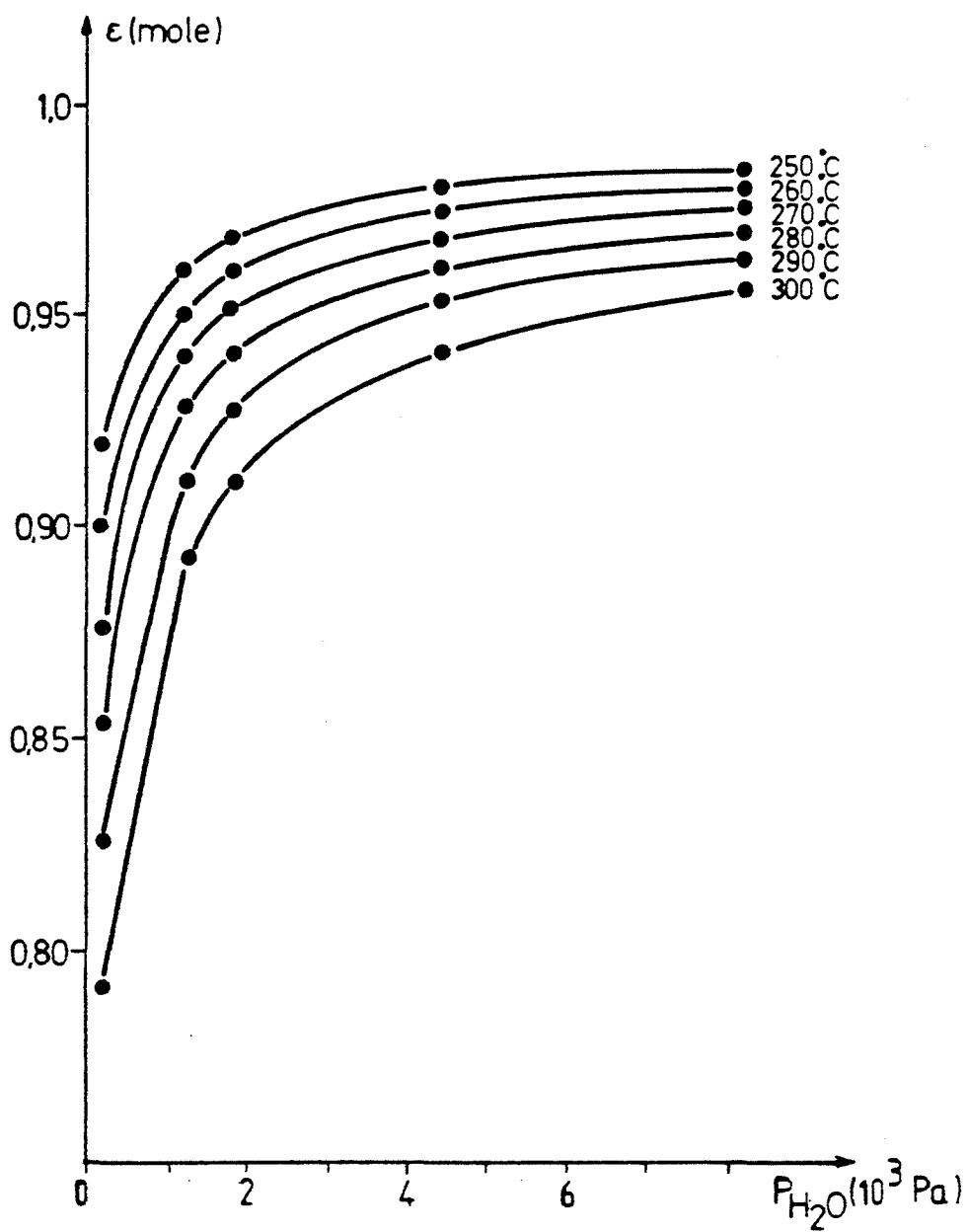


Figure III.12 Variation, avec la pression de vapeur d'eau, et en isotherme, du nombre de mole de l'eau contenu dans 2 moles de boehmite ($2Al(OH)_3$) ou 1 mole $Al_2O_3 \cdot H_2O$

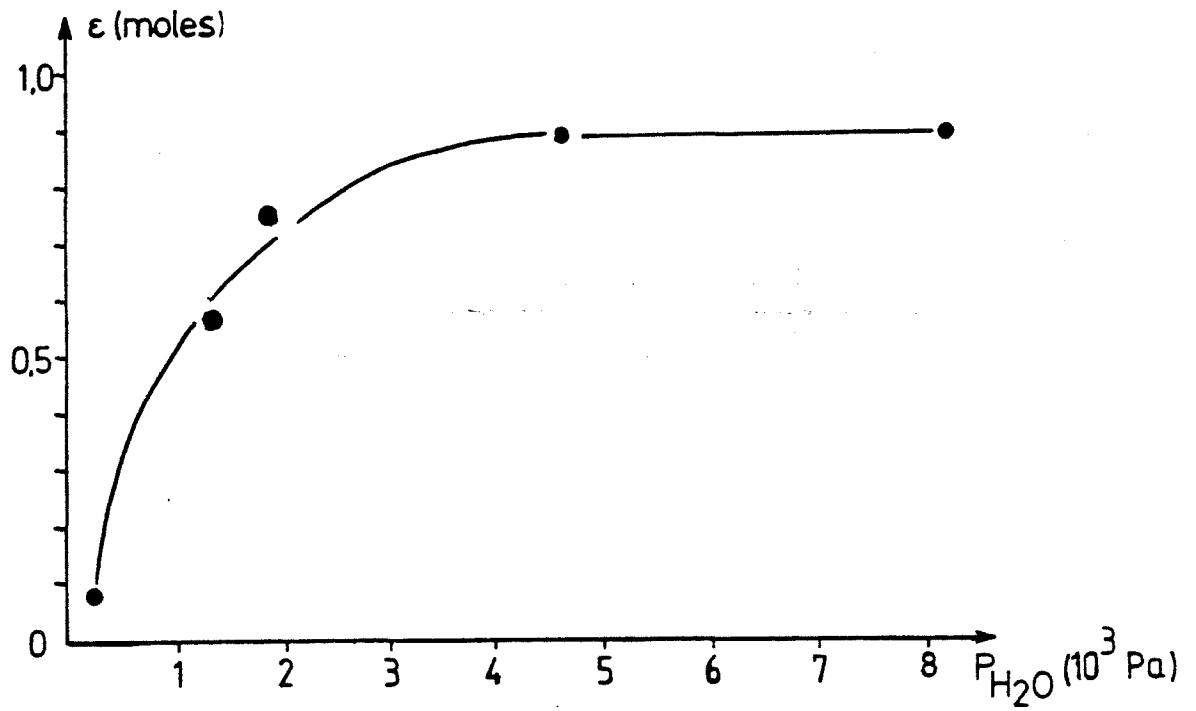


Figure III.13 Variation du nombre de moles d'eau contenu dans deux moles de boehmite ($2Al_{100}H$) ou 1 mole Al_2O_3, H_2O , en fonction de la pression de vapeur d'eau pure à l'isotherme $340^\circ C$

La figure III.13 donne l'ensemble des résultats obtenus à 340°C et met en évidence la variation de " ϵ " entre les valeurs voisines de 1, ce qui correspond à la boehmite et des valeurs voisines de 0 (zéro) ce qui correspond à l'alumine de transition. Cette température a été choisie de façon à ne pas risquer la déshydratation complète de la boehmite aux basses pressions, tout en assurant une déshydratation aisément mesurable pour les pressions de vapeur d'eau les plus élevées. Les résultats sont répertoriés dans le tableau III.2.

TABLEAU III.2

P_{H_2O} (Pa)	260	1226	1886	4532	8264
P_{H_2O} (atm)	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$12 \cdot 10^{-3}$	$18,6 \cdot 10^{-3}$	$44,7 \cdot 10^{-3}$	$81,6 \cdot 10^{-3}$
ϵ (mole)	0,08	0,57	0,73	0,88	0,90
% déshydratation	92	43	27	12	10

III.5) ETUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION INFRA-ROUGE

Pour suivre l'évolution structurale des échantillons lors des traitements thermiques, nous avons tracé des spectres d'absorption infra-rouge dans différentes conditions.

a) Etude des spectres à température ordinaire

L'échantillon de boehmite, ayant parfois subi un traitement thermique préalable, est analysé à la température ordinaire. L'étude en infra-rouge est effectuée en mélangeant l'échantillon avec du bromure de potassium à une concentration d'environ 0,7 % en masse. Une pastille est ensuite confectionnée par compression du mélange sous 6 tonnes/cm² et pendant une minute, de façon à obtenir une pastille homogène et transparente d'environ 150 mg et contenant environ 1 mg du produit à étudier.

Le spectre de la boehmite d'origine est reporté sur la figure III.14.

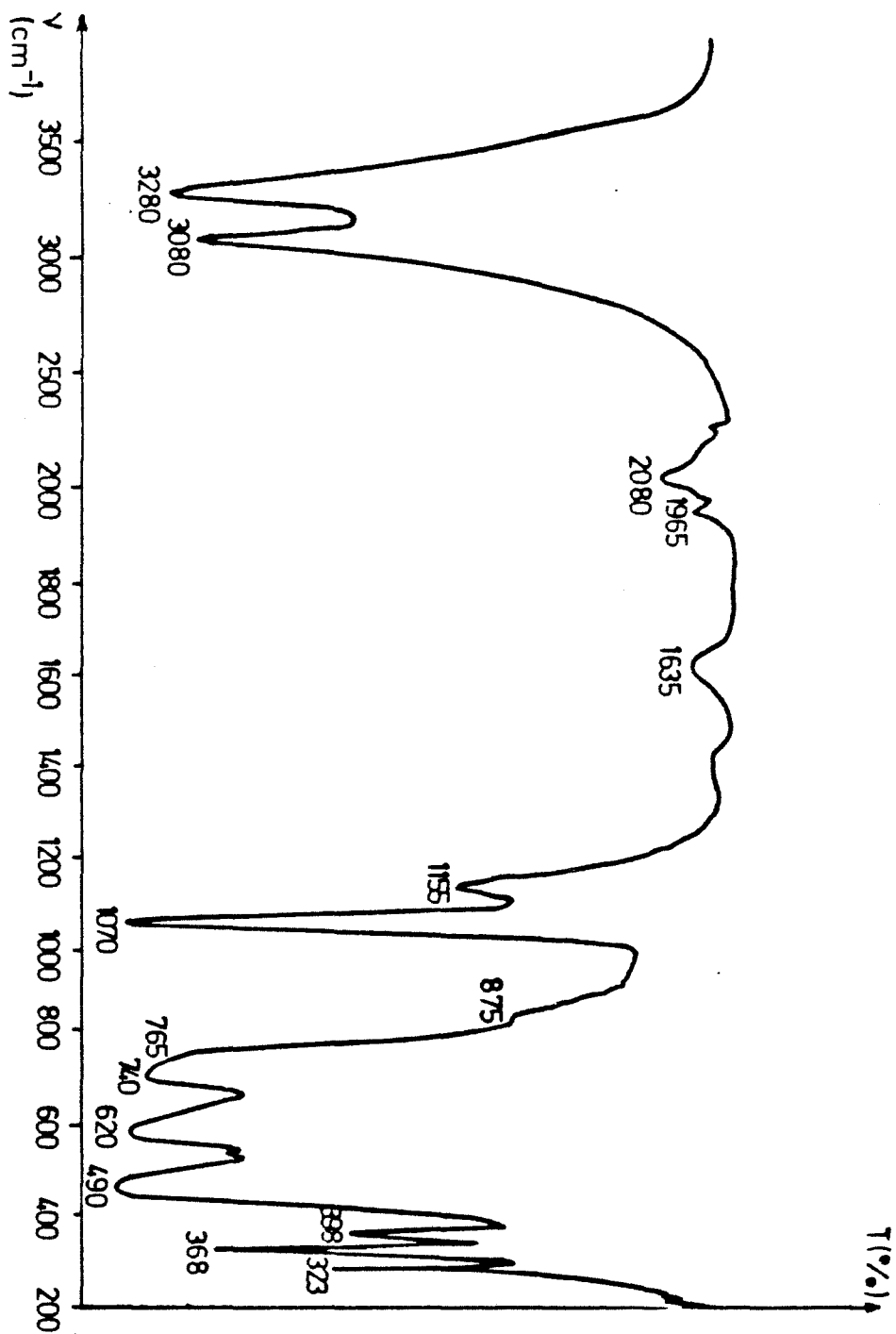


Figure III.14 Spectre infra-rouge, en transmission, de l'échantillon de boehmite étudié à la température ordinaire

Plusieurs auteurs (6) (9,10) (14,15) (17) ont interprété les différentes bandes obtenues à l'exception de celles situées à 2080 cm^{-1} , 1965 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} et sur lesquelles nous reviendrons plus loin, et celle à 875 cm^{-1} .

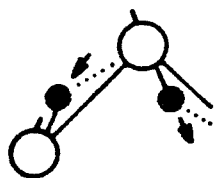
Les bandes situées entre 300 cm^{-1} et 900 cm^{-1} sont, à l'exception de celle située à 740 cm^{-1} , attribuées aux vibrations Al-O ou Al-OH caractéristiques du squelette d'alumine (6) (11) (14) (17).

Les bandes situées à 3280 cm^{-1} et 3080 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'extension des atomes d'hydrogène des chaînes O-H ... O-H ... en zig-zag et elles sont, respectivement, la bande de vibration d'extension antisymétrique S_3 (figures III.15a et III.16a) et la bande de vibration d'extension symétrique, S_1 , (figures III.15b et III.16b) (9) (14,15).

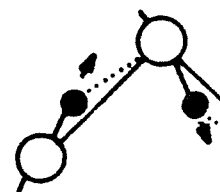
Les bandes situées à 1155 cm^{-1} et 1070 cm^{-1} sont attribuées aux déformations d'angle H ... O-H, dues au déplacement de l'atome d'hydrogène par rapport au segment O-O de deux atomes d'oxygènes adjacents, dans le plan de la chaîne en zig-zag, respectivement l'antisymétrique, S_4 , (figures III.15c et III.16c) et la symétrique, S_2 (figures III.15d et III.16d) (9) (14,15).

La bande à 740 cm^{-1} est due à la déformation d'H ... O-H symétrique, S_6 (figures III.15e et III.16e) hors du plan de la chaîne en zig-zag (torsion) : la vibration de torsion antisymétrique S_5 n'est pas active en infra-rouge (9) (14).

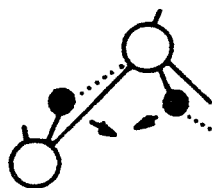
Si la boehmite a été préalablement chauffée à 350°C à l'air et pendant 15 heures, ce qui élimine 45 % de son eau de constitution, le spectre obtenu (figure III.17a) est identique à celui de la boehmite initiale mais avec des raies moins intenses. En particulier les bandes S_1 , S_2 , S_3 et S_4 subissent une diminution, de leurs intensités, comprise entre 41 % et 57 % par rapport à celles de la boehmite non traité. Les bandes comprises entre 450 cm^{-1} et 800 cm^{-1} ont diminué d'environ 30 % et celles comprises entre 300 cm^{-1} et 450 cm^{-1} ont perdu 45 % de leur intensité par rapport à l'échantillon de départ. Ainsi le traitement thermique a provoqué un départ d'eau qui n'a pas été récupéré au refroidissement, la nature de la phase n'étant pas modifiée.



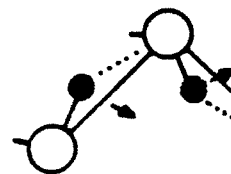
a) vibration d'extension
antisymétrique



b) vibration d'extension
symétrique



c) vibration de flexion
antisymétrique

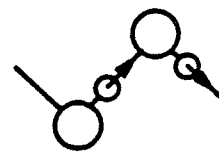


d) vibration de flexion
symétrique

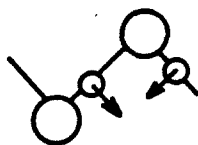
Figure III.15 Modes de vibration des groupements hydroxyles
de la boehmite si ils sont situés à la position 8 f de Wyckoff, suivant Keresztury e.a.



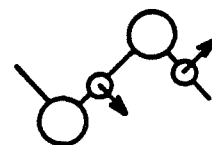
a) vibration d'extension
antisymétrique



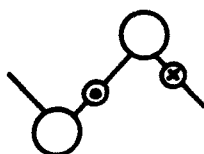
b) vibration d'extension
symétrique



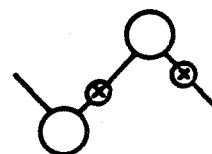
c) vibration de flexion
antisymétrique



d) vibration de flexion
symétrique



e) vibration de torsion
antisymétrique



f) vibration de torsion
symétrique

Figure III.16 Modes de vibration des groupements hydroxyles de la boehmite si les hydrogènes se trouvent sur les segments O-O suivant Wickersheim e.a.

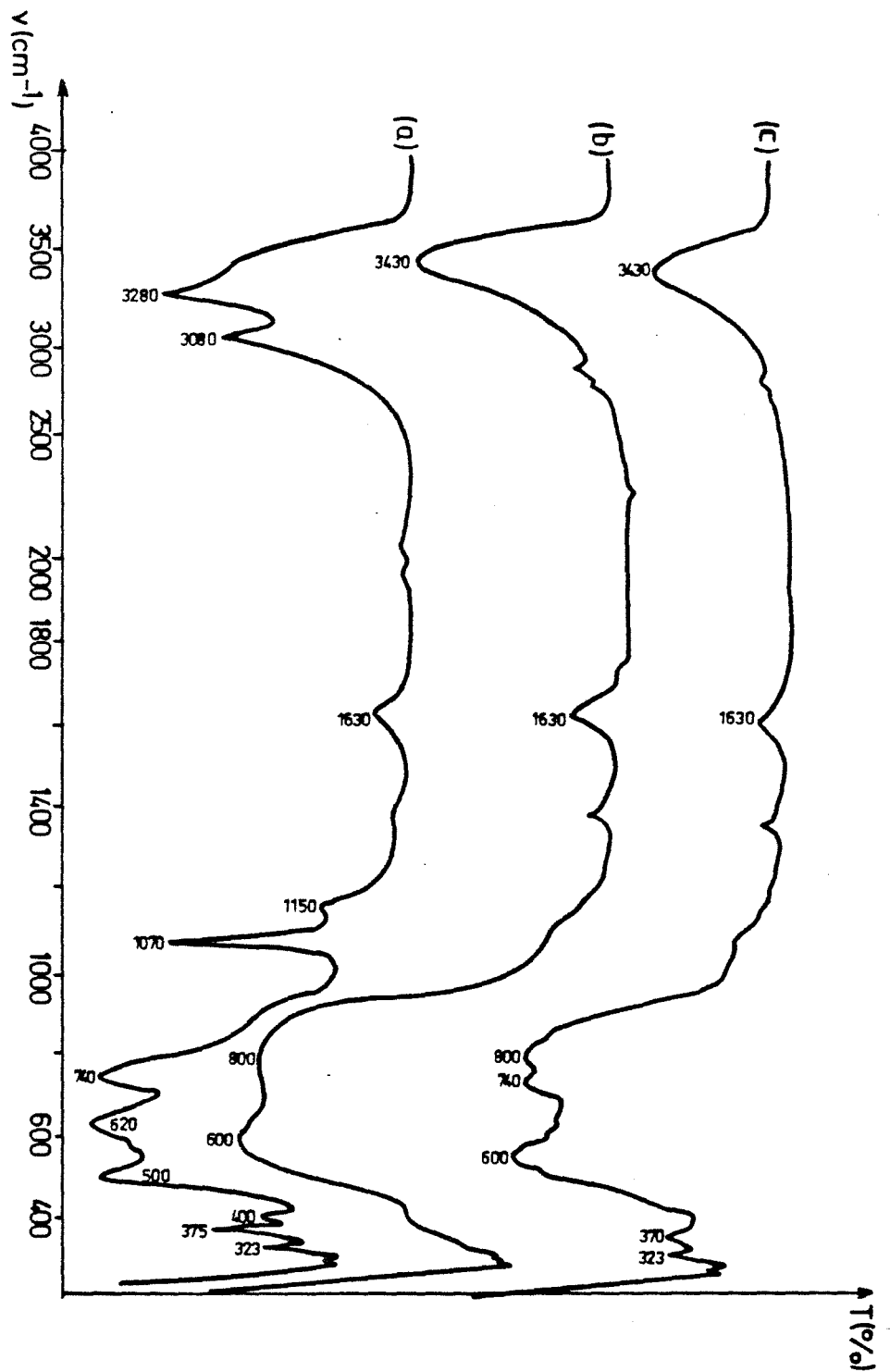


Figure III.17 Evolution avec la température du spectre infra-rouge, en transmission, de la boehmite

a) à 350°C

b) à 510°C

c) à 1000°C

Si la boehmite est préalablement calcinée à 510°C sous air, les bandes S_1 et S_3 sont absentes du spectre (figure III.17b). Par contre on observe à 3400 cm^{-1} une bande large et assez intense. Les bandes S_2 , S_4 et S_6 ont également disparu. Entre 300 cm^{-1} et 800 cm^{-1} il y a un massif qui correspond au squelette de l'alumine. La boehmite a, alors, subi une transformation, non réversible, en alumine de transition que nous appellerons par la suite de "basse température".

Un prétraitement de la boehmite à 1000°C à l'air donne les mêmes résultats (figure III.17c), avec cependant un massif différent dans la zone liée au squelette alumine et une diminution de l'intensité de la bande à 3440 cm^{-1} . Ainsi on obtient une autre forme d'alumine de transition dite de "haute température".

Si on examine maintenant le spectre d'une boehmite qui a été préalablement calcinée pendant 15 jours à 340°C sous une pression de vapeur d'eau saturante de 260 pascals et qui a perdu lors de ce traitement 92 % de son eau (figure III.18a) on constate que l'allure générale du spectre est celle de l'alumine de transition "basse température" dans laquelle on décèle cependant encore les bandes de vibration S_1 et S_3 , respectivement à 3090 cm^{-1} et 3300 cm^{-1} , qui sont celles des groupements O-H. On peut donc conclure que l'on a obtenu en fait un mélange de deux phases : boehmite et alumine de transition "basse température".

Si le prétraitement de l'échantillon est effectué à la même température (340°C) mais sous une pression de vapeur d'eau de 8265 pascals, on obtient le spectre de la boehmite d'origine (figure III.18b).

On en déduit que la pression de vapeur d'eau a une influence importante sur la transformation de la boehmite à 340°C. A faible pression la transformation est évidente, contrairement à ce que l'on obtient à plus forte pression. De plus la transformation inverse, la réhydratation de la boehmite, ne se produit pas au refroidissement, les bandes de vibration des groupements hydroxyles ne reprenant pas leurs intensités de départ.

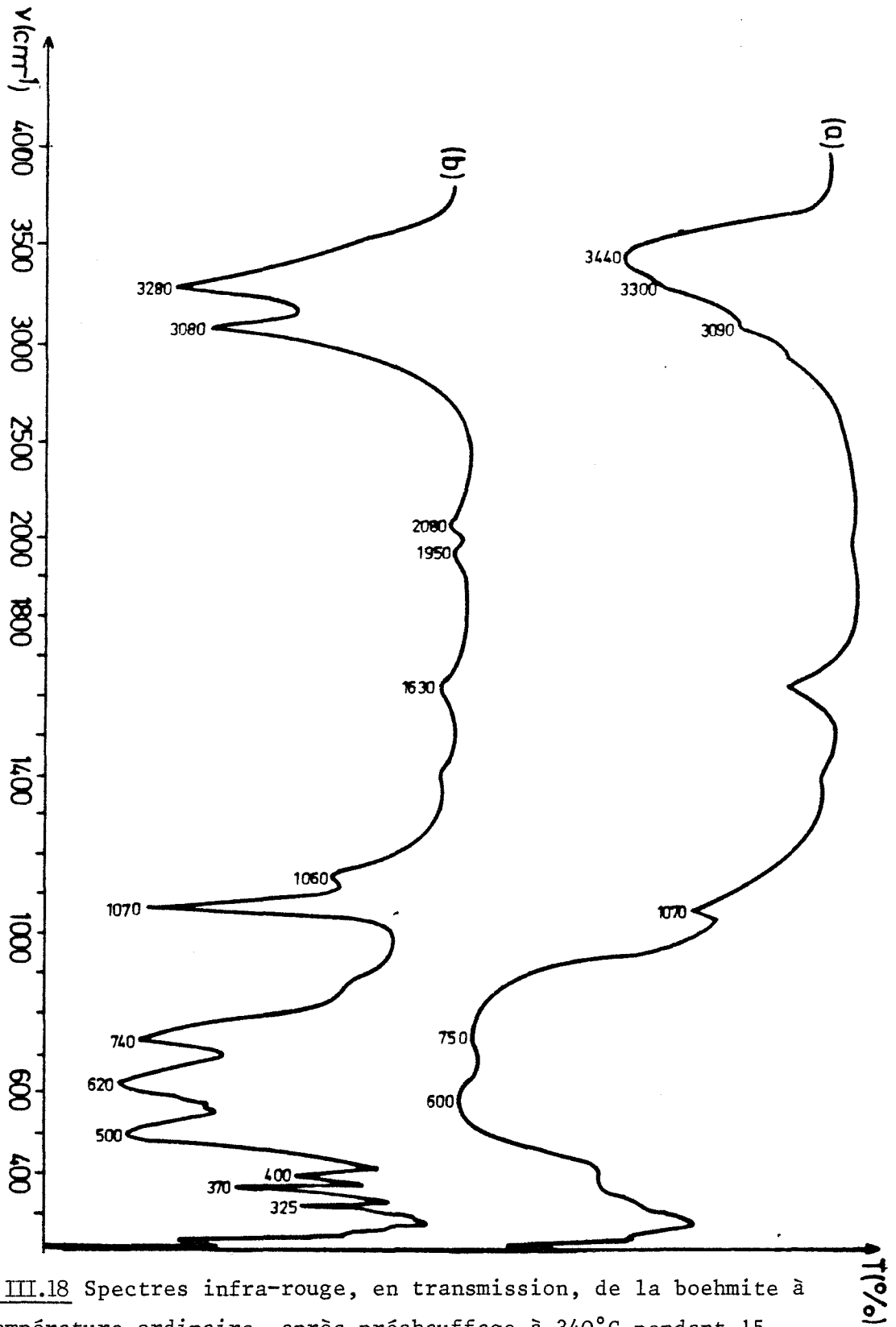


Figure III.18 Spectres infra-rouge, en transmission, de la boehmite à la température ordinaire, après préchauffage à 340°C pendant 15 jours sous une pression de vapeur d'eau pure de

- a) 260 pascals où on est en présence d'un mélange de boehmite et d'alumine-gamma
- b) 8265 pascals, où on est en présence de boehmite partiellement déshydratée.

b) Etude du spectre infra-rouge au cours du chauffage

Nous avons procédé de deux manières différentes pour obtenir le spectre infra-rouge à une température supérieure à l'ambiante :

- soit 1 mg d'échantillon en poudre est placé en sandwich entre deux pastilles de bromure de potassium de 90 mg chacune,
- soit l'échantillon est conditionné comme pour les mesures à température ordinaire, dispersé dans du bromure de potassium et comprimé. Ainsi on pouvait espérer empêcher l'eau de constitution de la boehmite de s'échapper, lors du chauffage, dans le second cas, tandis qu'elle serait libre de s'en aller dans le premier cas.

Dans le premier cas si la température reste inférieure à 100°C, on ne note aucune différence sur les bandes que nous étudions. Au-dessus de 100°C (figure III.19) les bandes d'extension des groupements hydroxyles (à 3080 cm^{-1} et à 3280 cm^{-1}) de la boehmite se déplacent vers les nombres d'onde les plus élevés, tandis que les bandes de flexion des groupements hydroxyles (à 1065 cm^{-1} et 1150 cm^{-1}) se déplacent vers les nombres d'onde les plus faibles. On ne remarque pas de diminution de leurs intensités. On observe cependant un léger déplacement des bandes de vibration d'extension des groupements hydroxyles. Si la température continue à croître les bandes de vibration d'extension des groupements hydroxyles se déplacent davantage vers les nombres d'onde élevés (figure III.20 a et b), leurs intensités diminuent (tableau III.3) et elles disparaissent vers 460°C (figure III.21 b).

TABLEAU III.3

T(C)	25	100	200	300	400
$\bar{\nu}_3$ (cm^{-1})	3280	3300	3310	3340	3370
$\bar{\nu}_1$ (cm^{-1})	3080	3100	3120	3160	3 200
$\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1})	200	200	190	180	170

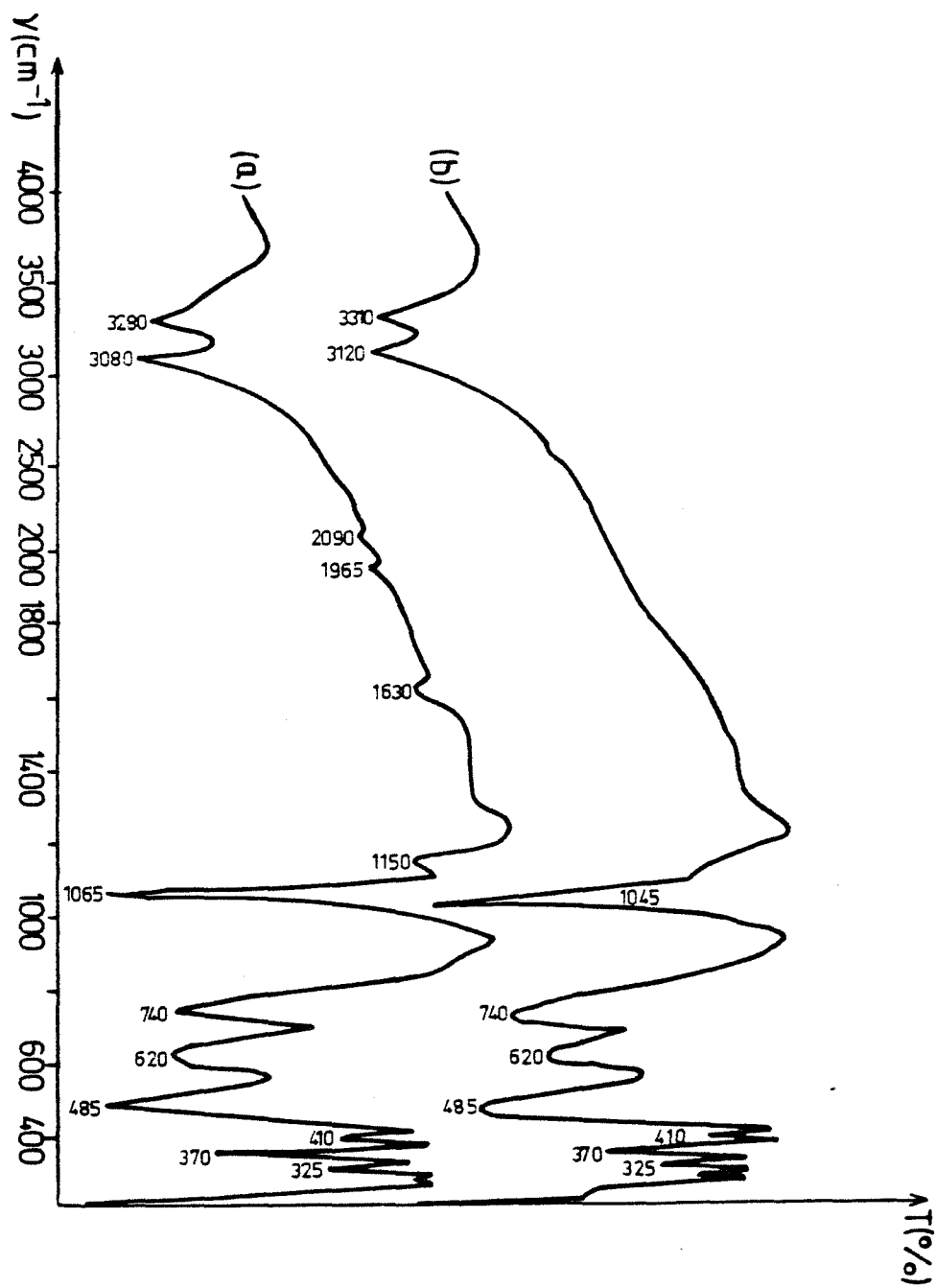


Figure III.19 Evolution, lors du chauffage, du spectre infra-rouge, en transmission, de la boehmite placée sous forme de poudre entre deux pastilles de bromure de potassium

a) à 20°C

b) à 180°C

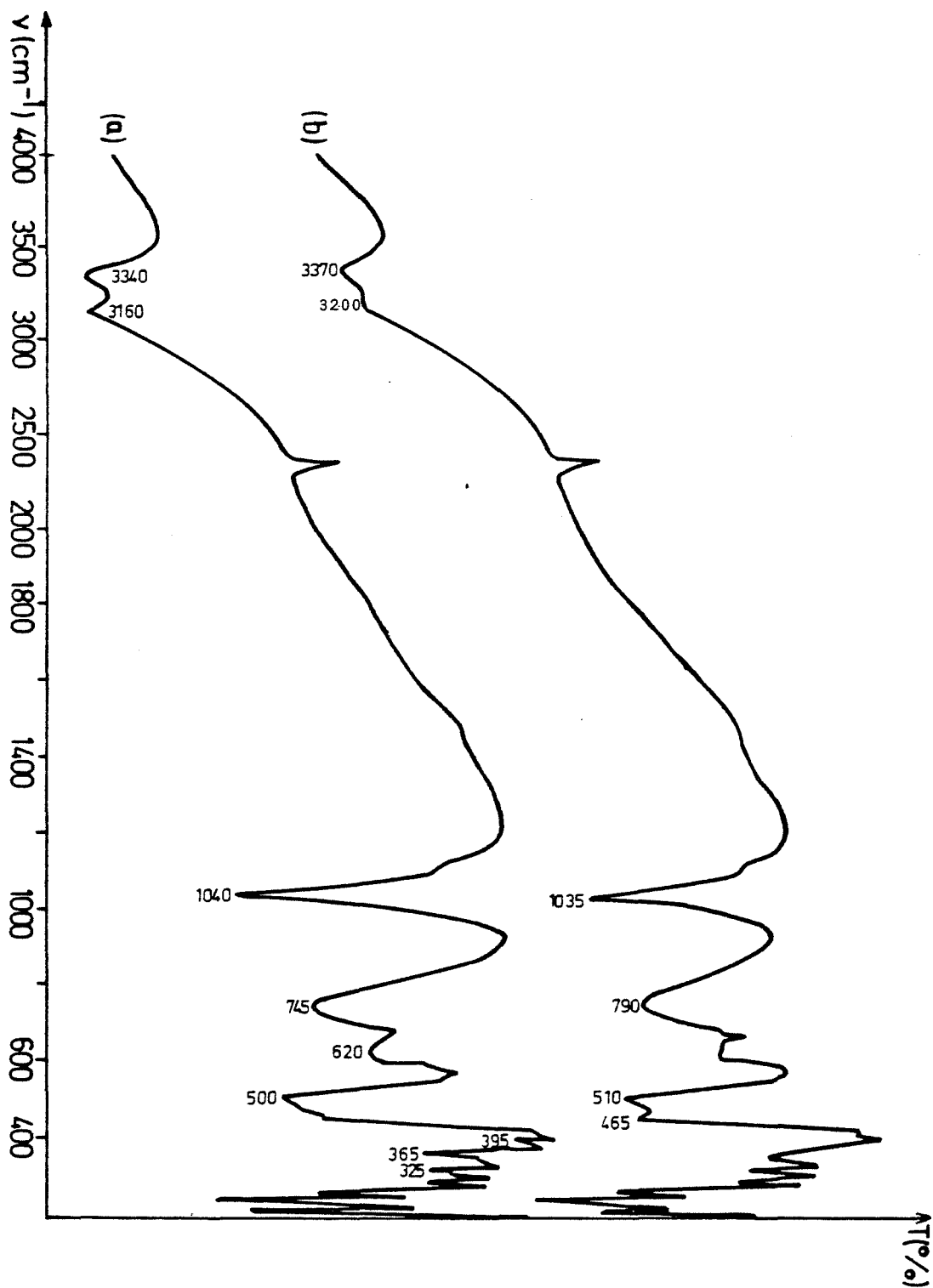


Figure III.20 Evolution, lors du chauffage, du spectre infra-rouge, en transmission, de la boehmite placée sous forme de poudre entre deux pastilles de bromure de potassium

- a) à 300°C
- b) à 400°C

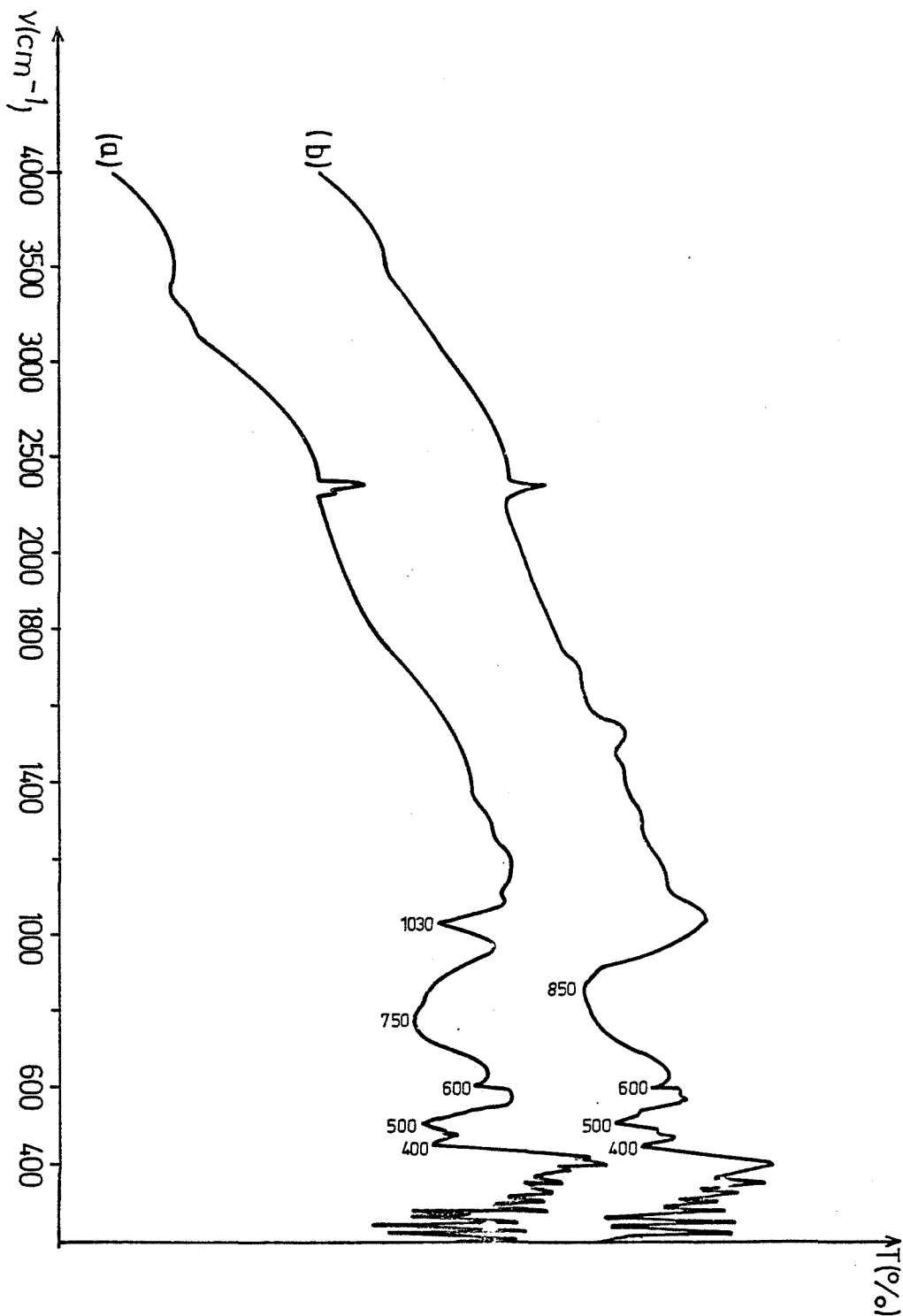


Figure III.21 Evolution, lors du chauffage, du spectre infra-rouge, en transmission, de la boehmite placée sous forme de poudre entre deux pastilles de bromure de potassium

a) à 430°C

b) à 460°C, transformée totalement en alumine-gamma

Les bandes de flexion voient, également, leurs intensités diminuer et elles se déplacent vers les faibles nombres d'onde. Le déplacement de la bande symétrique étant plus important, l'écart entre les deux maxima diminue, vers 400°C les deux bandes sont totalement confondues (tableau III.4) et elles disparaissent vers 460°C.

TABLEAU III.4

T(C)	25	100	150	200	300	400
$\bar{\nu}_3$ (cm ⁻¹)	1150	1145	~ 1130	~ 1105	—	—
$\bar{\nu}_1$ (cm ⁻¹)	1065	1065	1060	1055	1040	1035
$\Delta\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	85	80	60	50	—	—

Les bandes liées au squelette Al-O, comprises entre 450 cm⁻¹ et 800 cm⁻¹ restent pratiquement inchangées pour les températures inférieures à 200°C (figure III.19). On remarque cependant une légère diminution de l'intensité de la bande Al-O située à 620 cm⁻¹. Pour des températures supérieures à 200°C ces bandes deviennent de plus en plus larges et de moins en moins intenses (figure III.20). La bande située à 620 cm⁻¹ subit la plus forte diminution d'intensité tandis que celle située à 500 cm⁻¹ se dédouble en donnant deux bandes situées à 465 cm⁻¹ et à 510 cm⁻¹ à 400°C (figure III.20b). Vers 430°C (figure III.21a) il y a à 750 cm⁻¹ une bande très large et à 600 cm⁻¹ il apparaît un pic fin.

Les bandes liées au squelette et comprises entre 328 cm⁻¹ et 415 cm⁻¹ voient aussi leurs intensités diminuer avec l'élévation de la température (figure III.19). Au-delà de 200°C elles se divisent et se multiplient en une grande quantité de petits pics (figures III. 20 et III.21).

Globalement on observe que, si la température ne dépasse pas 430°C (figure III.21a), l'échantillon retrouve au refroidissement le spectre de la

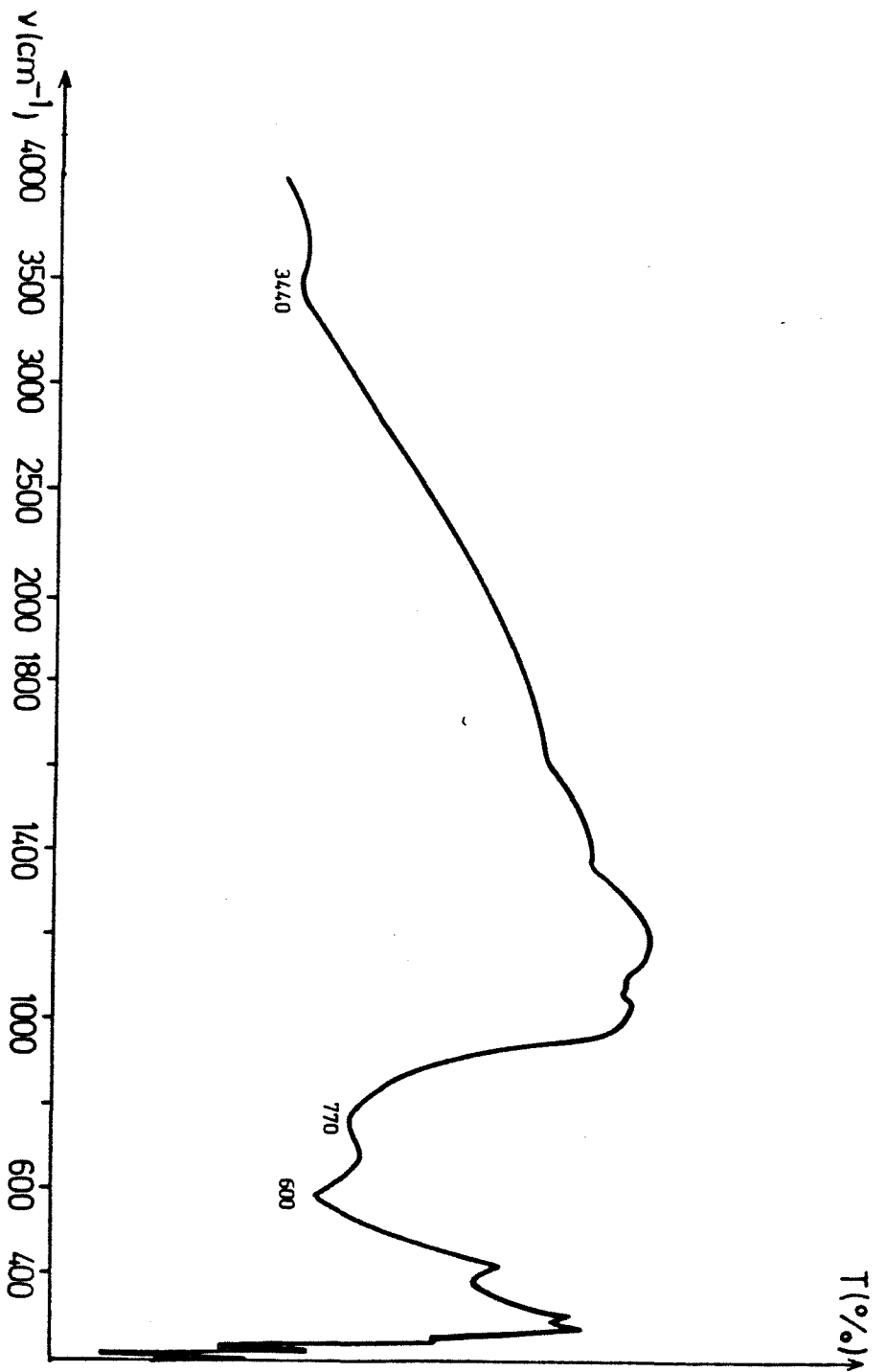


Figure III.22 Spectre infra-rouge, en transmission à 20°C, de l'alumine de transition obtenue après chauffage à 460°C de la boehmite placée sous forme de poudre entre deux pastilles de bromure de potassium

boehmite initiale. Au-dessus de 460°C la transformation (figure III.21b) devient irréversible et on obtient après refroidissement le spectre de l'alumine de transition de basse température (figure III.22).

Dans le cas où la boehmite est diluée dans du bromure de potassium et comprimée on n'observe aucune modification significative de son spectre infra-rouge lors de l'augmentation de la température (figures III.23 et III.24). L'échantillon n'a pas été déshydraté. Cependant lors de l'augmentation de la température, les bandes Al-O, liées au squelette évoluent de la même façon que pour l'échantillon non comprimé et par conséquent apte à se déshydrater (figures III.20). Ainsi les bandes comprises entre 450 cm^{-1} et 800 cm^{-1} sont fortement déformées lors des températures les plus élevées (figure III.24). Cependant après calcination à 560°C et refroidissement à la température ordinaire, elles reprennent leur forme initiale (figure III.23a) et on obtient exactement le même spectre que pour la boehmite de départ. Par contre les bandes liées au squelette et comprises entre 320 cm^{-1} et 450 cm^{-1} restent pratiquement intactes même aux températures les plus élevées (figure III.24). Il en est de même des bandes de vibration d'extension des hydroxyles situées à 3290 cm^{-1} et à 3090 cm^{-1} . Elles conservent la même intensité tout au long de l'augmentation de la température. Cependant elles se déplacent légèrement vers les nombres d'onde les plus élevés pendant qu'elles se rapprochent, mais de façon beaucoup moins prononcée que dans le cas de l'échantillon non comprimé et apte à se déshydrater (tableau III.5).

TABLEAU III.5

T(C)	20	200	380	560
$\bar{\nu}_3$ (cm^{-1})	3290	3300	3320	3350
$\bar{\nu}_1$ (cm^{-1})	3090	3105	3130	3170
$\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1})	200	195	190	180

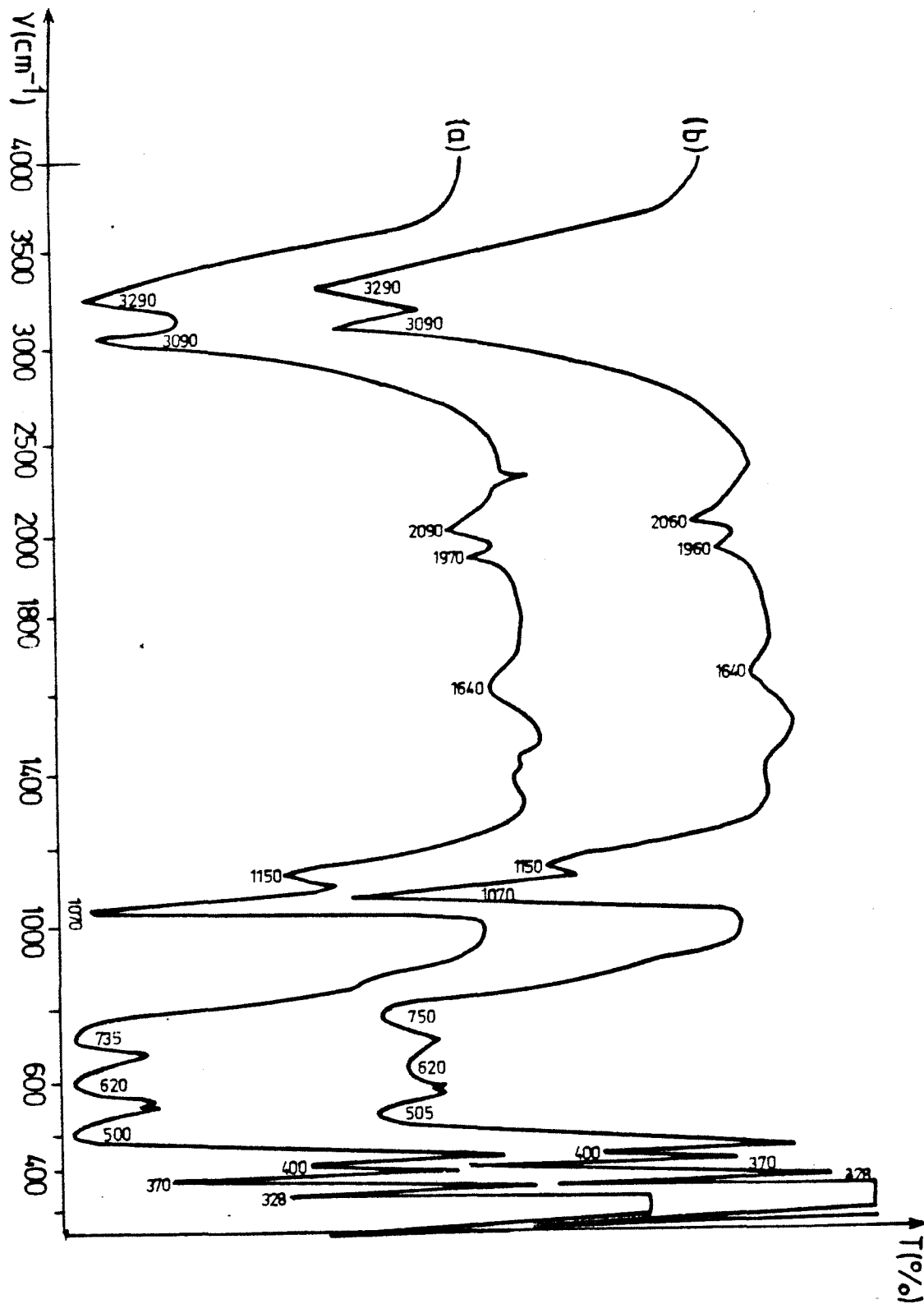


Figure III.23 Evolution, avec le chauffage, du spectre infra-rouge, en transmission de la boehmite dispersée dans du bromure de potassium et pastillée

a) à 25°C

b) à 160°C

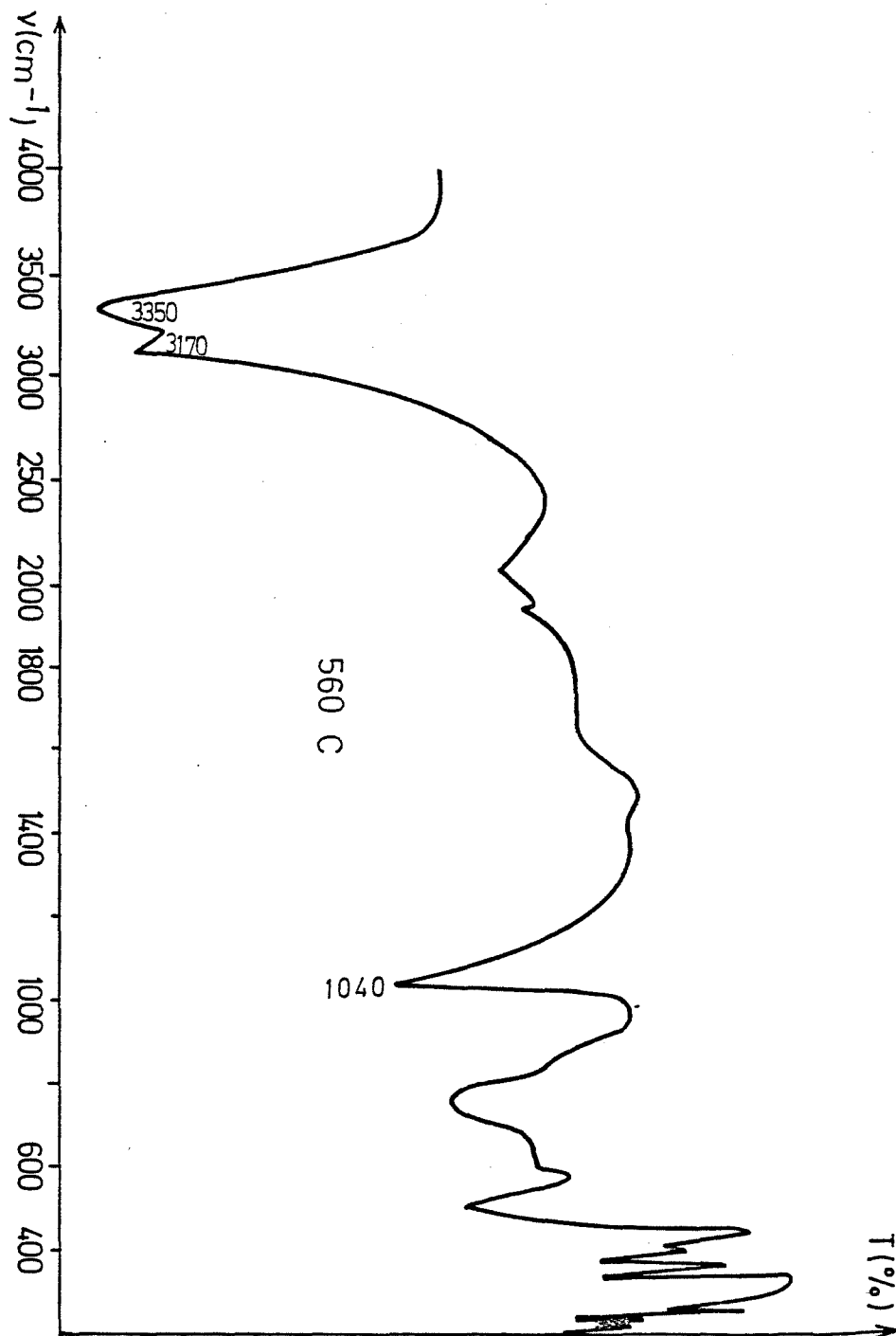


Figure III.24 Spectre infra-rouge, en transmission, de la boehmite dispersée dans du bromure de potassium et pastillée à la température de 560°C

Il en est de même des bandes de vibration de flexion des groupements hydroxyles situées à 1155 cm^{-1} et à 1070 cm^{-1} . Leurs intensités restent pratiquement invariables, cependant, comme dans le cas de l'échantillon comprimé dans du bromure de potassium, elles se déplacent vers les nombres d'onde les plus faibles (figure III.23 et III.24), leurs déplacements étant moins prononcés que dans le cas de l'échantillon comprimé (tableau III.6).

TABLEAU III.6

T(C)	25	200	380	560
$\bar{\nu}_4 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1155	1145	1135	—
$\bar{\nu}_2 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1070	1070	1060	1040
$\Delta\bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	85	75	75	—

Ainsi les résultats obtenus, par les deux manières dont on a procédé, sont ceux que l'on espérait. Lors de l'étude de l'échantillon dilué dans du bromure de potassium et comprimé, on a remarqué que la boehmite ne se déshydrate pas lors de l'élévation de la température. Les bandes de vibration des groupements hydroxyles gardent pratiquement la même intensité dans tous le domaine de températures, mais elles subissent un léger déplacement ; celles d'extension vers les nombres d'onde les plus élevés, celles de flexion vers les nombres d'onde les plus faibles. Il en est de même des bandes de vibration Al-O situées entre 320 cm^{-1} et 450 cm^{-1} . Par contre les bandes Al-O comprises entre 450 cm^{-1} et 900 cm^{-1} subissent une déformation lors des températures les plus grandes, elles retrouvent cependant après refroidissement leur allure initiale.

Dans le cas de la poudre de boehmite non comprimée dans du bromure de potassium, on observe une diminution de l'intensité des bandes de vibration des groupements hydroxyles, situées à 3280 cm^{-1} , 3080 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} et

1065 cm^{-1} , et un plus fort déplacement que dans le cas de l'échantillon apte à se déshydrater. Les intensités des bandes de vibration Al-O situées en-dessous de 450 cm^{-1} diminuent aussi et pour les températures les plus élevées elles donnent lieu à une multitude de petits pics. Elles reprennent leur forme initiale, après refroidissement, si on ne dépasse pas la température de transformation de la boehmite en alumine de transition, sinon le spectre est identique à celui de l'alumine de transition de basse température. Par contre les bandes de vibration Al-O, comprises entre 450 cm^{-1} et 800 cm^{-1} évoluent de la même façon que dans le cas de l'échantillon inapte à se déshydrater. Cependant si on dépasse la température de transformation de la boehmite elles sont, après refroidissement, caractéristiques de l'alumine de transition de basse température ("gamma").

c) Etude des bandes de vibration situées à 3440 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} , 2080 cm^{-1} et 1965 cm^{-1}

Les bandes situées à 1635 cm^{-1} et 3440 cm^{-1} sont présentes sur l'échantillon de boehmite mais cette dernière est difficile à distinguer à cause de la proximité des bandes de vibration d'extension des hydroxyles de la boehmite (figure III.14). On constate qu'elles apparaissent sur tous les spectres effectués à température ordinaire, y compris ceux correspondant aux aluminés de transition (figures III.17, III.18, III.19, III.22, III.23). Au cours du chauffage de l'échantillon de boehmite non comprimé dans du bromure de potassium, elles disparaissent vers 100°C (figure III.19b). Ce résultat nous conduit à attribuer de ces bandes à l'eau adsorbée à la surface des solides qui s'élimine au-dessus de 100°C, mais qui se refixe lors du refroidissement à la température ordinaire. En outre ces deux bandes sont généralement observées ensemble lorsqu'il s'agit de substances contenant de l'eau physisorbée.

En ce qui concerne les deux bandes à 1965 cm^{-1} et 2080 cm^{-1} on remarque qu'elles ont la même forme que celles des vibrations d'extension des groupements hydroxyles, situées à 3080 cm^{-1} et 3280 cm^{-1} . Elles évoluent d'ailleurs de la même manière lors des différents traitements thermiques. On constate qu'elles disparaissent du spectre de la boehmite chauffée et comprise sous forme de poudre entre deux pastilles de bromure de potassium au-dessus de 300°C (figure III.20) mais qu'elles restent présentes dans le spectre même aux températures les plus élevées lorsque l'échantillon de la boehmite est

dispersé dans du bromure de potassium et comprimé (figure III.23 et III.24). Par contre elles sont absentes des spectres des alumines de transition. Il pourrait s'agir des bandes des vibration d'extension des groupements hydroxyyles fixés en surface. Dans ce cas la bande située à 875 cm^{-1} , et non attribuée par les différents auteurs, pourrait être celle de la vibration de flexion.

Ainsi il y aurait dans la boehmite trois types d'eau distingués par infra-rouge et leur comportement au chauffage :

- l'eau adsorbée physiquement en surface et qui s'élimine à 100°C (bandes situées à 3440 cm^{-1} et 1630 cm^{-1}),
- l'eau sous forme de groupements hydroxyyles liés à la surface (bandes situées à 1965 cm^{-1} et 2050 cm^{-1}),
- l'eau sous forme de groupements hydroxyyles dans le réseau de la boehmite (bandes situées à 3280 cm^{-1} , 3080 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} et 1070 cm^{-1}).

Ces résultats semblent être confirmés par l'étude de thermodésorption, les courbes de la figure III.3 mettent bien en évidence trois départs d'eau en-dessous de 200°C , au voisinage de 300°C et vers 500°C .

Mais ces deux bandes à 1965 cm^{-1} et 2050 cm^{-1} pourraient aussi correspondre à des vibrations de combinaison (6). Elles apparaissent aussi dans les spectres du diaspre ($\text{AlOOH-}\alpha$) et d'autres composés analogues.

Une troisième possibilité est que ces deux bandes correspondent à des liaisons OH-O plus courtes. En effet certains auteurs (10) (16) pensent que les segments O-O des chaînes en zig-zag ne sont pas tous égaux. Il y a des segments courts ($2,47 \text{ \AA}$) et long ($2,70 \text{ \AA}$). Dans ce cas et d'après l'étude effectuée sur la position des bandes infra-rouge des vibrations O-H et la longueur des segments O-O (45), la longueur de $2,47 \text{ \AA}$ correspond bien à des bandes de vibrations O-H situées vers 2000 cm^{-1} . Cependant nous pensons que dans ce cas ces bandes devraient être aussi intenses que celles situées à 3080 cm^{-1} et 3280 cm^{-1} qui correspondent aux liaisons OH-O longues de $2,70 \text{ \AA}$.

CHAPITRE IV

Chapitre IV

INTERPRETATION DES RESULTATS ET DISCUSSION

Les mesures de thermodésorption associées à la spectrométrie de masse ont montré que la perte de masse subie par la boehmite, lors de son chauffage, correspond uniquement à des départs d'eau.

Les résultats expérimentaux mettent en évidence que le chauffage de la boehmite se traduit par trois phénomènes successifs :

- 1° - déshydratation de la boehmite sans modification de la nature de la phase,
- 2° - transformation de la phase boehmite partiellement déshydratée en phase alumine de transition de structure spinelle partiellement hydratée,
- 3° - déshydratation de l'alumine de transition.

Nous allons d'abord analyser successivement le comportement séparé des deux solides en présence d'eau, puis nous étudierons la transformation de la phase boehmite en phase alumine de transition.

IV-1) L'EAU ET LA PHASE BOEHMITE

Nos expériences ont permis de mettre en évidence le départ de deux grandes catégories de molécules d'eau, lorsque l'on chauffe la boehmite :

- l'eau adsorbée et,
- les hydroxyles de surface et du réseau.

a) Etude de l'eau adsorbée

Nous avons constaté une bonne concordance entre la spectroscopie infra-rouge et l'analyse thermogravimétrique en ce qui concerne l'eau adsorbée. En effet les bandes infra-rouge situées à 3440 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} , attribuées à l'eau physisorbée, disparaissent vers 100°C , température à laquelle on observe en thermogravimétrie la fin de la première perte de masse (figures III.7, III.8) et qui est d'autant plus importante que la pression de vapeur d'eau appliquée est grande. Il s'agit donc bien de l'eau adsorbée physiquement.

Ces deux bandes sont aussi présentes dans le spectre infra-rouge de la boehmite déshydratée à 45 % environ qui après refroidissement a repris du poids (figure III.17a). Cette masse reprise lors du refroidissement est à nouveau éliminée à moins de 170°C et elle ne peut donc correspondre qu'à de l'eau adsorbée. Sur ce dernier spectre infra-rouge on distingue mieux la bande de l'eau adsorbée située à 3440 cm^{-1} à cause de la diminution des intensités des bandes de vibration d'extension des groupements hydroxyles (à 3080 cm^{-1} et 3280 cm^{-1}).

Les thermogrammes d'analyse thermique différentielle et d'analyse enthalpimétrique différentielle présentent vers $100\text{--}120^\circ\text{C}$ (figures III.5a, III.6) un pic endothermique peu intense qui correspond au départ de cette eau adsorbée.

b) L'eau liée sous forme d'hydroxyles

Le thermogramme de la boehmite, en analyse thermique différentielle, présente un pic large vers 300°C (figure IV.1c) qui coïncide avec un changement de pente de la courbe thermogravimétrique (figure IV.1b). Il s'agit probablement du départ d'une faible quantité d'eau chimisorbée (46) ou due à l'élimination des hydroxyles superficiels de la boehmite. Cette quantité est plus forte lors des pressions de vapeur d'eau les plus élevées, ce qui concorde bien avec le fait que lors de l'analyse thermique différentielle sous pression de vapeur d'eau on n'observe ce pic que pour la pression la plus élevée (figure III.6) En outre il semble, en spectroscopie infra-rouge, que les bandes situées à 1965 cm^{-1} et 2080 cm^{-1} disparaissent vers 300°C (figure III.20a). Ces bandes, très ressemblantes à celles des vibrations d'extension des groupements hydroxyles à 3080 cm^{-1} et 3280 cm^{-1} , semblent donc s'éliminer à des températures moins élevées que ces dernières. Il s'agit probablement des hydroxyles situés sur la surface de la boehmite.

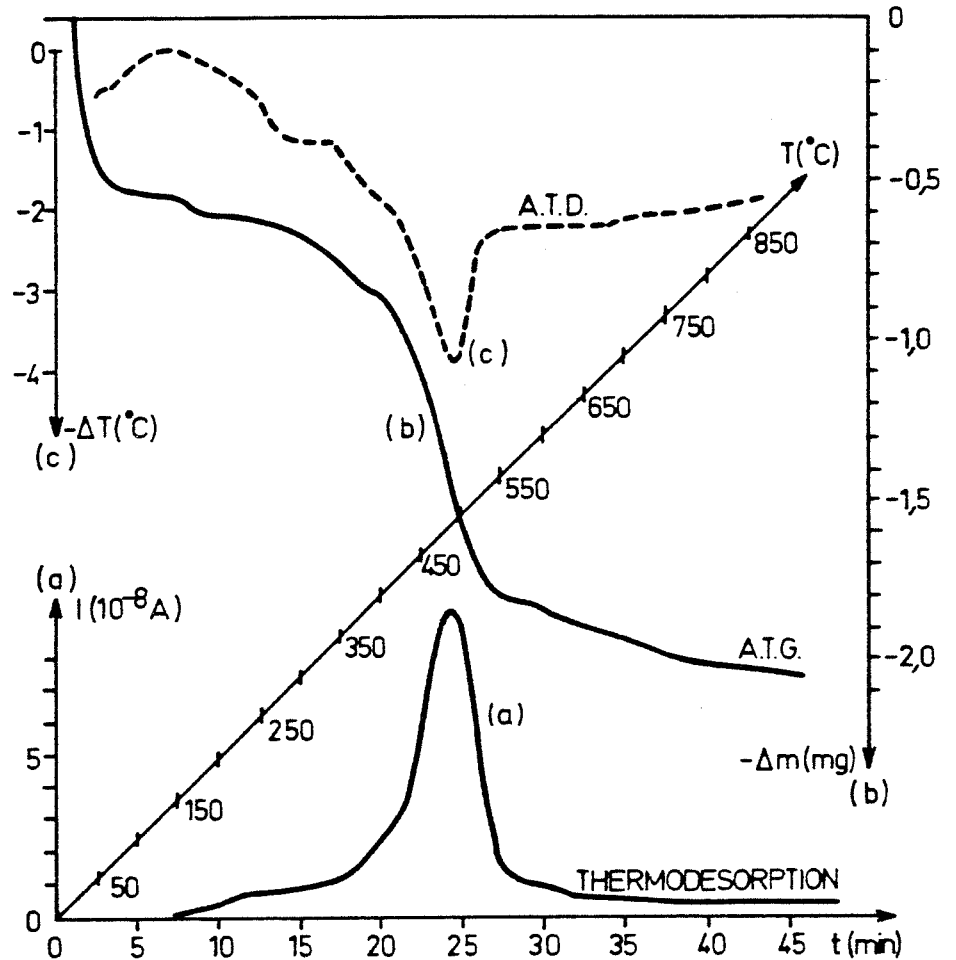


Figure IV.1 Superposition des différentes courbes d'analyses thermiques, effectuées sous air, à des vitesses de chauffage de 20°C/minute et concernant un échantillon de 120 mg de boehmite ($2 \cdot 10^{-3}$ mole $AlOOH$ ou 10^{-3} mole Al_2O_3, H_2O)

- a) thermodésorption associée à la spectrométrie de masse
- b) analyse thermogravimétrique
- c) analyse thermique différentielle

Les bandes observées en infra-rouge à 3280 cm^{-1} et 3080 cm^{-1} (figure III.14), qui correspondent aux hydroxyles du réseau de la phase boehmite, sont équivalentes à celles de l'eau triatomique en solution solide dans certains composés (47). Cependant dans le spectre infra-rouge de la boehmite, elles apparaissent à des nombres d'onde plus faibles. Ceci est dû au champ de force voisinant qui affaiblit les liaisons O-H. C'est une différence fondamentale entre la boehmite et les solides contenant de l'eau moléculaire en solution, car la boehmite ne contient que des groupements hydroxyles liés entre eux par des ponts-hydrogène. Il ne s'agit donc pas d'une alumine monohydratée comme la formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ laisse croire mais d'un oxyhydroxyde d'aluminium, AlOOH , dont les hydroxyles se combinent lors du chauffage deux par deux pour donner naissance à une molécule d'eau qui s'élimine. En outre les angles H-O ... H des chaînes en zig-zag de la boehmite sont inférieurs à ceux de l'eau triatomique (environ 86° au lieu de 109° pour l'eau). La boehmite comporte des liaisons O-H fortes et des liaisons O-H faibles, tandis que celles de l'eau triatomique en solution sont toutes de même force.

Le rapport de l'intensité de la bande antisymétrique sur celle de la bande symétrique correspond à l'ouverture de l'angle " 2α " (figure I.2) formé entre deux chaînons O-O adjacents de la chaîne en zig-zag. On détermine la valeur de cet angle (15) par la relation :

$$\frac{S_3}{S_1} = \cotg^2 \alpha \quad (\text{V.1})$$

avec S_3 = intensité de la bande de vibration antisymétrique,
 S_1 = intensité de la bande de vibration symétrique.

Cette relation donne pour notre échantillon :

$$2 \alpha \approx 93,3^\circ$$

Ce résultat est très proche à celui mentionné dans la littérature (9) (15), qui donne environ 86° . Cette différence peut s'expliquer par le fait que les dimensions du réseau cristallin de la boehmite varient légèrement en fonction de son mode de préparation et son degré de cristallisation. Mais aussi pour effectuer ce calcul et pour qu'il soit précis il faut tenir compte de l'influence de la bande de l'eau adsorbée sur chacune des intensités des pics situés à 3280 cm^{-1} et à 3080 cm^{-1} , ce qui implique une certaine approximation.

Les intensités de ces bandes ont diminué d'environ 41 % pour la vibration d'élongation symétrique et d'environ 44 % pour la vibration d'élongation antisymétrique dans le spectre de l'échantillon ayant perdu 45 % de son eau de constitution. L'angle "2 α " entre deux chaînons adjacents O-O de cet échantillon est trouvé pratiquement inchangé (2 $\alpha \approx 92,6^\circ$). Il semble donc que la déshydratation partielle de la boehmite n'affecte pas la géométrie de la chaîne O-H ... O-H. Ce résultat est en accord avec la littérature (15). Cependant la comparaison du spectre de la boehmite partiellement déshydratée (figure III.17a) avec celui de la boehmite initiale (figure III.14) montre bien que la déshydratation de la boehmite, quoique partielle, est un processus difficilement renversable.

Lors du chauffage de la boehmite les deux bandes de vibration d'extension des hydroxyles se déplacent vers les nombres d'onde les plus élevés et l'écart entre les deux maximums diminue (figure III.19 et III.20, tableau III.3). Leur déplacement est attribué (9) (15) à la dilatation du réseau cristallin de la boehmite et par conséquent du pont-hydrogène OH ... O qui se trouve affaibli. L'hydrogène se trouve ainsi plus fortement lié à l'oxygène qui lui correspond, c'est-à-dire le plus proche, ce qui exige un apport d'énergie plus grand pour que la vibration d'élongation ait lieu. En effet on constate d'après la relation :

$$E = h \cdot \bar{\nu}$$

avec E = énergie de liaison de O-H

h = constante de Plank

$\bar{\nu}$ = nombre d'onde de la bande de vibration de O-H

qu'une augmentation de l'énergie de liaison "E" implique une valeur plus élevée pour le nombre d'onde " $\bar{\nu}$ " du rayonnement transmis. Quant à l'écartement entre les deux bandes de vibration d'extension, sa diminution est compatible avec la dilatation de la maille cristalline et donc liée au déplacement de ces bandes vers les nombres d'onde les plus grands. En effet si on compare le spectre infra-rouge de la boehmite (AlOOH- γ) avec celui du lepidocrocite (FeOOH- γ), isostructural de la boehmite, on remarque que la fréquence moyenne des vibrations d'extension des hydroxyles du lepidocrocite est inférieure de 230 cm⁻¹ à celle de la boehmite (9). Ceci est traduit par le fait que la longueur du pont hydrogène du lepidocrocite est de 2,66 Å au lieu de 2,71 Å de la boehmite.

De même, l'écartement entre les deux fréquences d'extension des hydroxyles est supérieur de 60 cm^{-1} , environ, pour le lépidocrocite :

$$\text{boehmite} \quad : \nu_3 - \nu_1 = 3280 \text{ cm}^{-1} - 3080 \text{ cm}^{-1} = 200 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{lépidocrocite} \quad : \nu_3 - \nu_1 = 3080 \text{ cm}^{-1} - 2820 \text{ cm}^{-1} = 260 \text{ cm}^{-1}$$

Ainsi une plus grande distance entre les doubles couches d'octaèdres des oxyhydroxydes-gamma métalliques est traduite par le déplacement des bandes de vibration d'élongation des hydroxyles vers les nombres d'onde les plus élevés et par la diminution de leur écart.

Lors du chauffage de l'échantillon de boehmite dispersé dans du bromure de potassium et comprimé, le déplacement des deux bandes d'extension des hydroxyles ainsi que leur rapprochement sont beaucoup moins importants lors du chauffage (figures III.23 et III.24, tableau III.5), ce qui nous permet de dire que dans ce cas, la dilatation de la maille cristalline est moins importante que lors du chauffage de l'échantillon de boehmite non comprimé et placé entre deux pastilles de bromure de potassium.

En ce qui concerne les bandes de vibration de flexion H-O-O, le rapport de leurs intensités définit l'angle " δ " (15) formé entre l'hydrogène et le segment du chaînon O-O (figure III.15) par application de la relation :

$$\frac{S_4}{S_2} = \text{tg}^2 (\alpha + \delta)$$

avec S_4 = intensité de la bande de vibration de flexion antisymétrique

S_2 = intensité de la bande de vibration de flexion symétrique

α = la moitié de l'angle formé par deux chaînons O-O adjacents

Cette relation donne pour notre échantillon initial

$$\delta \approx -13,2^\circ$$

Dans le spectre de l'échantillon de boehmite déshydratée à 45 % environ l'intensité de la vibration de flexion symétrique (S_2) a diminué d'environ 43 % tandis que celle de la flexion antisymétrique (S_4) d'environ 57 % (figure III.17a).

Dans ce cas on trouve par application de la relation précédente :

$$\delta \approx - 15,7^\circ$$

Cette augmentation de l'éloignement de l'hydrogène, par rapport au segment O-O de la chaîne, serait dû au fait que l'élimination de certains hydroxyles permet aux hydrogènes des hydroxyles restants dans le réseau d'effectuer des vibrations de flexion d'une plus grande amplitude car ils disposent davantage d'espace. Le déplacement de ces bandes de vibration vers les plus faibles nombres d'onde lors de l'augmentation de la température de l'échantillon apte à se déshydrater (figures III.19 et III.20, tableau III.6) est expliqué par l'affaiblissement des ponts-hydrogène dû à la dilatation de la maille cristalline. En effet l'atome d'hydrogène étant moins fortement attiré par l'oxygène le moins proche, du chaînon O-O auquel il appartient, il a moins tendance à s'approcher du chaînon et ainsi son mouvement de flexion est plus facile et demande un apport d'énergie plus faible pour vibrer. L'énergie nécessaire "E" étant donc moins importante, le nombre d'onde du rayonnement incident doit être plus faible d'après la relation :

$$E = h \cdot \bar{\nu}$$

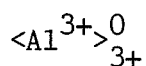
En outre la diminution des intensités des bandes correspondant aux groupements hydroxyles, au-dessus de 200°C (figure III.20) jusqu'à leur disparition complète aux températures les plus élevées et la transformation de la boehmite en alumine de transition (figure III.21), dans le cas de l'échantillon non comprimé et placé entre deux pastilles de bromure de potassium montre l'élimination progressive des hydroxyles. Par contre les intensités de ces bandes restent pratiquement intactes lors du chauffage de l'échantillon de boehmite dispersé dans du bromure de potassium et comprimé (figures III.23 et III.24). Dans ce cas la boehmite ne se déshydrate pas et ne se transforme pas en alumine de transition.

En ce qui concerne les bandes de vibration comprises entre 320 cm⁻¹ et 450 cm⁻¹, elles ont diminué de 45 % environ dans le spectre de la boehmite déshydratée à 45 % (figure III.17a), par rapport à celles du spectre de la boehmite initiale (figure III.14), diminution comparable à celle des différentes bandes des groupements hydroxyles et sensiblement supérieure à celles des

bandes comprises entre 450 cm^{-1} et 800 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations Al-O. Par contre elles restent intactes mêmes aux températures les plus élevées lors du chauffage de l'échantillon inapte à se déshydrater, comme toutes les autres bandes correspondant aux groupements hydroxyles (figures III.23 et III.24). Ceci montre qu'il s'agit bien de bandes de vibration Al-OH.

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique et de l'analyse thermique différentielle montrent aussi que l'élimination de l'eau structurale de la boehmite commence vers 200°C . Etudions la stoechiométrie de la boehmite et son équilibre avec l'eau.

Compte tenu de sa structure, la boehmite ne peut contenir qu'un seul type de sites pouvant accueillir les ions aluminium. Il s'agit des positions cationiques octaédriques trivalentes :

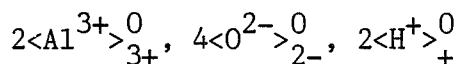


En ce qui concerne l'oxygène et l'hydrogène, le départ d'eau, en concervant la nature de la phase, montre que la boehmite admet des écarts à la stoechiométrie en eau. Si on part de la forme brute AlOOH , on constate une sous-stoechiométrie lors de la déshydratation. Par contre on n'a jamais pu mettre en évidence, expérimentalement une sur-stoechiométrie.

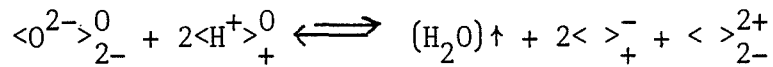
Pour expliciter cette déshydratation nous allons représenter la boehmite en éléments de structure. A priori, quatre formulations sont possibles et nous allons les examiner :

1er Cas :

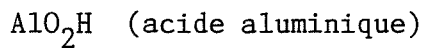
Présence de sites anioniques divalents, $\langle \rangle_{2-}$, et de sites cationiques monovalents, $\langle \rangle_+$, réservés respectivement aux atomes d'oxygène et d'hydrogène. A la stoechiométrie, la boehmite comprendrait les éléments de structure suivants :



L'écart à la stoechiométrie, lors de la déshydratation, se traduit par la présence de lacunes d'oxygène et de lacunes d'hydrogène. L'équilibre de départ d'eau s'écrirait alors :

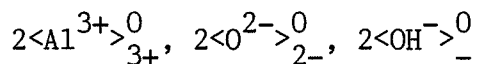


Dans ce cas la boehmite n'accepte pas de sur-stoechiométrie en eau avec les mêmes éléments de structure puisqu'à saturation il n'y a plus de lacunes susceptibles de fixer ni d'hydrogène, ni d'oxygène. Les sites d'oxygène sont tous équivalents par rapport à l'ensemble du squelette. Cette représentation conduirait à écrire la formule brute de la boehmite comme :

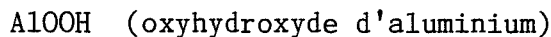


2ème cas :

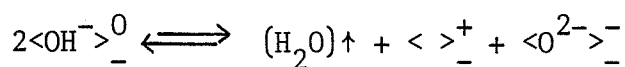
Présence de deux types de sites anioniques, l'un divalent, $\langle \rangle_{2-}$, capable de localiser des ions O^{2-} , l'autre monovalent, $\langle \rangle_-$, capable de localiser des hydroxyles OH^- . La boehmite stoechiométrique comprendrait alors les éléments de structure suivants :



ce qui correspond à la forme brute :



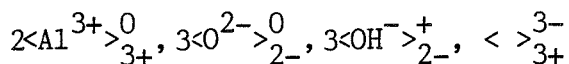
La boehmite, dans ce cas aussi, n'accepte pas de sur-stoechiométrie en eau. La boehmite sous-stoechiométrique comprendrait des lacunes anioniques monovalentes, $\langle \rangle_-^+$, et des ions oxygène en position monovalente, $\langle O^{2-} \rangle_-^-$. L'équilibre avec l'eau s'écrirait alors comme :



Ceci fait apparaître des ions d'oxygène $\langle O^{2-} \rangle_-^-$ dans des sites différents de ceux existant à l'origine $\langle O^{2-} \rangle_{2-}^0$.

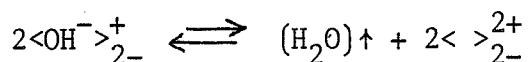
3ème Cas :

Un seul type de sites anioniques existe, tous divalents et capables de contenir des ions O^{2-} et d'ions OH^- . Dans ce cas la boehmite stoechiométrique comprend les éléments de structure suivants :



qui correspondent à la formule brute $AlOOH$. Il faut donc admettre qu'un site cationique sur quatre est vide pour que la neutralité électrique soit respectée.

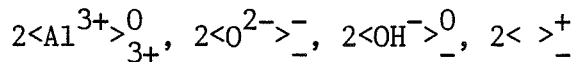
L'équilibre avec l'eau s'écrit :



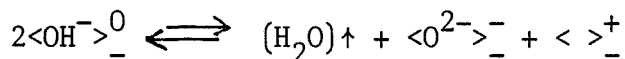
Tous les sites d'oxygène sont équivalents, mais on fait apparaître des positions cationiques vacantes ce qui n'est pas conforme à la structure. Ce cas est donc exclu.

4ème Cas :

Un seul type de sites anioniques est présent. Des sites monovalents contiennent soit des oxygènes, $\langle O^{2-} \rangle_{-}^-$, soit des hydroxyles, $\langle OH^- \rangle_{-}^0$. La boehmite stoechiométrique comporte dans ce cas les éléments de structure suivants :



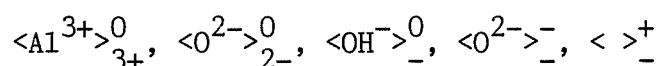
ce qui correspond toujours à la formule brute $AlOOH$. L'équilibre avec l'eau s'écrit toujours :



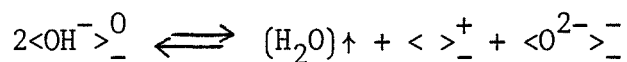
Les positions d'oxygènes sont toutes équivalentes mais il y a possibilité d'une sur-stoechiométrie en eau, puisque des sites anioniques sont disponibles. La saturation en eau correspondrait alors au trihydrate $Al(OH)_3$. Mais nous n'avons

aucune preuve que le monohydrate est une forme sous-stoechiométrique du tri-hydrate. En plus en tenant compte du fait que l'existence des deux lacunes anioniques correspond à une augmentation de la maille cristallique, nous sommes amenés à rejeter ce cas.

Il ne nous reste donc que deux cas possibles : le premier et le second. Les études effectuées montrent une liaison particulière entre l'oxygène et l'hydrogène voisin ce qui ne contredit aucun des deux modèles. Cependant le second modèle met mieux en évidence le caractère covalent de cette liaison et le fait que les deux oxygènes de chaque chaînon O-O de la chaîne en zig-zag ne soient pas identiques vis de l'atome d'hydrogène, bien qu'il soit difficile de distinguer après le départ de deux hydroxyles un oxygène qui a perdu un hydrogène et un oxygène qui n'en a jamais eu. Nous prendrons donc comme modèle le deuxième cas correspondant à la formule brute $AlOOH$ et contenant, pour le composé non stoechiométrique les éléments de structure :



puisque l'équilibre avec l'eau s'écrit :



La constante d'équilibre de cette déshydratation s'écrit à une température donnée :

$$K_B = \frac{|\langle O^{2-} \rangle_{-}^{-}|_B \cdot |\langle \rangle_{-}^{+}|_B \cdot p}{|\langle OH^- \rangle_{-}^0|_B^2}$$

Nous exprimons les concentrations par la fraction donnant le nombre de moles pour deux atomes-grammes d'aluminium. Ainsi posons :

$$n_B = 2 = \text{nombre d'ions } OH^- \text{ à la stoechiométrie}$$

on remarque alors que :

$$\epsilon_B = 1 = \text{nombre de moles } H_2O = n_B/2$$

donc $n_B = 2 \cdot \epsilon_B$

Comme $0 \leq \epsilon_B < 1$, alors $0 \leq n_B \leq 2$ pour deux atomes-grammes d'aluminium.

La neutralité électrique impose :

$$|<O^{2-}>^-|_B = |<>^+|_B$$

Dans le cas de la boehmite stoechiométrique, $AlOOH$, il y a deux sites anioniques monovalents, les $<OH^->^0$, pour deux atomes d'aluminium ; la CONSERVATION de ces SITES ANIONIQUES lors de la déshydratation impose donc :

$$|<O^{2-}>^-|_B + |<>^+|_B + |<OH^->^0|_B = 2$$

Posons : $b = |<O^{2-}>^-|_B = |<>^+|_B$

La loi d'action de masse devient :

$$b^2 = \frac{K_B}{p} \cdot n_B^2 \tag{IV.1}$$

D'après la conservation des sites anioniques

$$b = 1 - \frac{n_B}{2}$$

et en la reportant dans la relation IV.1, on obtient :

$$n_B^2 \cdot (4 \cdot K_B - p) + 4 \cdot p \cdot n_B - 4 \cdot p = 0$$

Cette équation admet deux solutions :

$$n_B = \frac{2 \cdot \sqrt{p}}{\sqrt{p} + 2 \cdot \sqrt{K_B}} \quad \text{et} \quad n'_B = \frac{2 \cdot \sqrt{p}}{\sqrt{p} - 2 \cdot \sqrt{K_B}}$$

Comme on doit avoir $0 \leq n_B \leq 2$ et que $\sqrt{K_B}$ est positif, seule la première solution convient donc :

$$n_B = \frac{2 \cdot \sqrt{p}}{\sqrt{p} + 2 \cdot \sqrt{K_B}} \quad (\text{IV.2})$$

Cette solution peut être écrite :

$$\frac{1}{n_B} = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{K_B}{p}} \quad (\text{IV.3})$$

Nous constatons que la concentration en hydroxyles dans la boehmite doit être, pour une température donnée, une fonction de la pression de vapeur d'eau. Cette dépendance est vérifiée expérimentalement sur la figure III.12. La vérification quantitative (relation IV.3) apparaît sur la figure IV.2 dans laquelle on a porté $1/n_B$ en fonction de $1/\sqrt{p}$ à partir des résultats expérimentaux. On constate que l'ordonnée à l'origine coïncide correctement avec la valeur 0,5.

Ces droites permettent de calculer les valeurs de la constante d'équilibre à différentes températures. Elles sont rassemblées alors dans le tableau IV.1.

TABLEAU IV.1

T(C)	250	260	270	280	290	300
K_B (atm)	$5 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$12,6 \cdot 10^{-6}$	$18,8 \cdot 10^{-6}$	$28,7 \cdot 10^{-6}$	$44,8 \cdot 10^{-6}$

La relation de Vant'Haff rend compte de la variation de la constante K_B avec la température ;

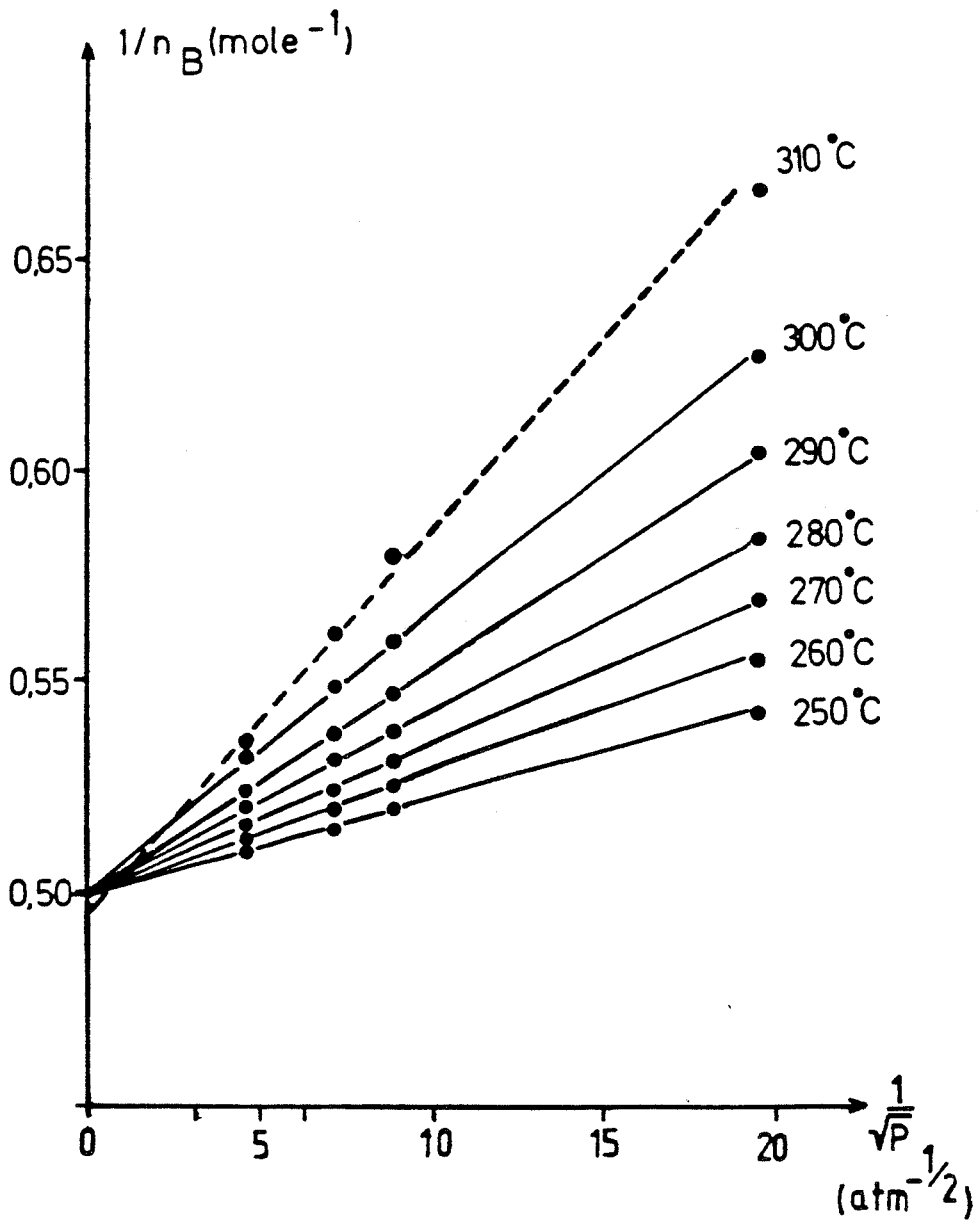


Figure IV.2 Variation, pour une température donnée, de l'inverse du nombre de mole des hydroxyles contenus dans la boehmite, en fonction de l'inverse de la racine carrée de la pression de vapeur d'eau

Les pentes correspondent à la racine carrée de la constante de l'équilibre boehmite-eau, d'après la relation (IV.3), à chaque température

$$\frac{d \ln K_B}{dt} = \frac{\Delta H_B^0}{R \cdot T^2}$$

avec ΔH_B^0 l'enthalpie standard par mole d'eau formée d'où :

$$\ln K_B = \ln K_B^0 - \frac{\Delta H_B^0}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

La figure V.3 montre que la relation linéaire entre $\ln K_B$ et $1/T$ est correctement suivie. La méthode des moindres carrés conduit à :

- une ordonnée à l'origine de 12,7 = $-\Delta S_B^0/R$
- une pente de - 13045 K = $\Delta H_B^0/R$

et avec $R = 8,314 \text{ J mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, on calcule :

$$\Delta S_B^0 \approx 105,6 \text{ J mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

et $\Delta H_B^0 \approx 108,5 \text{ kJ/mole d'eau formée.}$

Le signe de la variation d'enthalpie est en accord avec le caractère endothermique de cette déshydratation.

IV-2) L'EAU ET LA PHASE ALUMINE DE TRANSITION

La spectroscopie infra-rouge montre que les bandes des vibrations d'extension, à 3080 cm^{-1} et 3280 cm^{-1} , et celles des vibrations de flexion, à 1070 cm^{-1} et 1155 cm^{-1} , sont absentes des spectres des échantillons de boehmite préchauffés à 510°C et 1000°C (figures III.17 b et c). Ces spectres sont caractéristiques des structures spinelles (48) on est donc en présence de l'alumine de transition, qui ne comporte pas des chaînes O-H ... O-H ... en zig-zag.

En effet l'étude des spectres infra-rouge chauffants, montre que ces bandes disparaissent à partir de 460°C environ (figure III.21) dans le cas de l'échantillon apte à se déshydrater. Par contre la déshydratation n'a pas eu

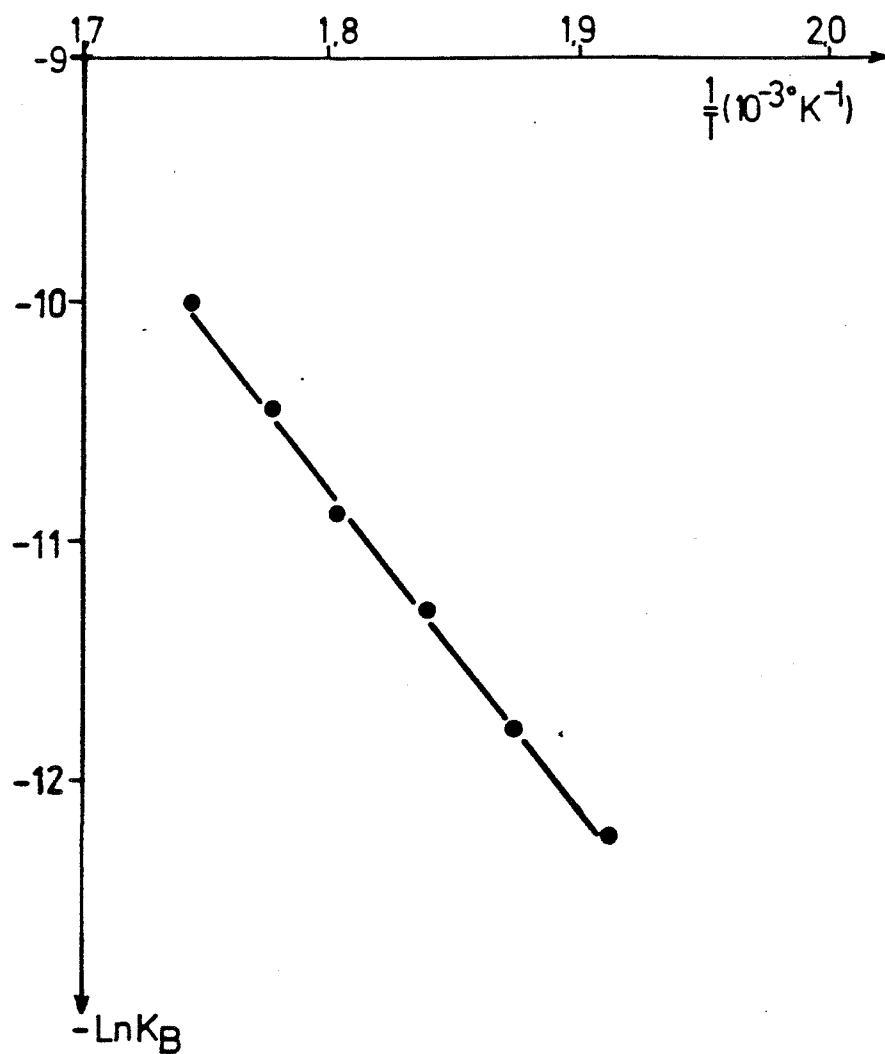


Figure IV.3 Vérification de la loi de Vant'Hoff pour l'équilibre boehmite-eau
Variation du logarithme Népérien de la constante d'équilibre
en fonction de l'inverse de la température

lieu dans l'échantillon de boehmite dispersé dans du bromure de potassium et comprimé, ce qui a empêché la formation d'alumine de transition.

Les échantillons de boehmite précalcinés dans le four de la thermobalance à 510°C et à 1000°C ont perdu à peu près la totalité de leurs hydroxyles de constitution et ils sont transformés en alumine de transition, comme leurs spectres infra-rouge en témoignent (figures III.17 b et c). Ils présentent à 3440 cm^{-1} et à 1630 cm^{-1} les bandes de vibration d'élongation et, respectivement, de déformation d'angle de l'eau adsorbée. Dans le cas de l'échantillon précalciné à 510°C, elles sont plus intenses que dans le cas de l'échantillon précalciné à 1000°C. En effet, dans le premier cas on est en présence de l'alumine de transition de basse température ("gamma"), dont la surface spécifique est bien supérieure à celle de l'alumine de transition de haute température ("delta", "thêta"). Aussi en comparant la bande située à 1630 cm^{-1} , du spectre de la boehmite de départ (figure III.14) et celle de l'alumine de transition de basse température (figure III.17b), on remarque qu'elle est moins intense dans le cas de la boehmite. En effet, la surface spécifique de la boehmite est inférieure à celle de l'alumine de transition de basse température.

Le spectre de l'échantillon précalciné à 510°C présente aussi, deux bandes diffuses entre 450 cm^{-1} et 950 cm^{-1} dont les maximum sont situés à 600 cm^{-1} et à 800 cm^{-1} . L'alumine de transition cristallise dans un réseau spinelle qui lorsqu'il est parfaitement ordonné, présente quatre bandes de vibration en infra-rouge dans les basses fréquences. Ces bandes bien distinctes entre elles, correspondent aux vibrations Al-O dans les sites tétraédriques et octaédriques (48,49). Or dans le cas de l'alumine de transition de basse température (figure III.17b) on observe deux bandes diffuses qui s'épaulent. Cet épaulement traduit une absorption continue, due à la délocalisation des ions Al^{3+} entre les sites tétraédriques et octaédriques du réseau spinelle, qui se superpose à l'absorption d'origine vibrationnelle (49). L'échantillon de boehmite chauffé à 1000°C est transformé en alumine de transition de haute température. Son spectre est caractérisé par une sensible diminution de l'absorption continue (figure III.17c) et il contient un certain nombre de bandes faibles, plus ou moins diffuses, entre 900 cm^{-1} et 200 cm^{-1} . Il s'agit par conséquent d'une variété d'alumine relativement ordonnée, puisque toutes ces bandes faibles sont absentes du spectre de l'alumine de transition de basse température. Leur présence est interprétée par l'établissement d'un certain ordre de répartition des cations et des lacunes, bien que la phase ne soit pas parfaitement ordonnée.

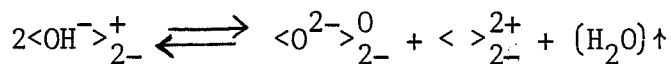
Lors du chauffage de la boehmite (figures III.20) les bandes de vibration Al-O se déforment et à plus de 400°C, elles ont la même allure que celles de l'alumine de transition portée à la même température (figure III.21). Cependant il serait inexacte de dire que cette modification de la forme des bandes de vibration Al-O, traduit une transformation du réseau boehmitique en réseau spinelle. En effet, après refroidissement, elles reprennent leur forme initiale, caractéristique de la boehmite, et aussi lorsque l'on porte l'échantillon de boehmite inapte à se déshydrater, et à se transformer en alumine de transition, à des températures aussi élevées (figure III.24), on observe la même déformation des bandes comprises entre 400 cm^{-1} et 900 cm^{-1} . La diminution des intensités de ces bandes peut s'expliquer par le fait que le chauffage provoque l'élévation des niveaux énergétiques des liaisons Al-O qui au-dessus d'une valeur limite, ne contribuent plus à l'absorption de l'énergie du rayonnement incident, ce qui affecte leurs intensités. En outre leur déformation peut être due à la dilatation du réseau et à la modification de la longueur et de la force des liaisons Al-O.

Le spectre de l'alumine de transition de haute température (figure III.17c) présente deux bandes à 323 cm^{-1} et 370 cm^{-1} , qui sont absentes du spectre de l'alumine de transition de basse température (figure III.17b). Le fait que l'alumine de transition de haute température ne contient pas des groupements hydroxyles ne nous permet pas de les attribuer à des vibrations Al-OH comme pour la boehmite. Par contre, il est probable qu'elles correspondent aux lacunes cationiques, l'alumine de transition de haute température ayant un réseau relativement bien ordonné, comme dans le cas du sesquioxyde-gamma du fer (50) analogue à l'alumine de transition de haute température. Cette hypothèse est en bon accord avec le fait que l'on est en présence d'un solide ayant une bonne répartition des cations dans les sites octaédriques et tétraédriques et donc une bonne distribution des lacunes dans le réseau. Ainsi on a disparition de l'absorption continue entre 320 cm^{-1} et 400 cm^{-1} dans le spectre de l'alumine de transition de haute température et on distingue bien les bandes à 323 cm^{-1} et 370 cm^{-1} .

En analyse thermogravimétrique, on a constaté que le quasi-palier final (figures III.8, III.9 et III.10) présente une légère pente qui traduit une faible perte de masse. Entre le début de ce quasi-palier et la température de 1000°C environ, la perte de masse correspond à 2,35 g d'eau, à peu près, c'est-à-dire à 0,13 mole d'eau par mole d'alumine (Al_2O_3), et on est en présence de l'alumine de transition.

Lors de l'analyse thermogravimétrique sous différentes pressions de vapeur d'eau, on remarque que le quasi-palier final commence à des températures plus élevées lorsque la pression de vapeur d'eau appliquée est plus grande (figures III.10 et III.11). Pour une vitesse de montée en température infiniment lente, il apparait bien que la pente du quasi-palier final est plus importante pour les pressions de vapeur d'eau les plus grandes (figure III.11), et elle témoigne d'une perte en eau plus importante de la part de l'alumine de transition formée sous une pression de vapeur d'eau plus élevée. Ceci laisse entendre que l'alumine de transition de basse température, au moins, contient une quantité d'hydroxyles qui dépend de la pression de vapeur d'eau existante lors de la déshydratation de la boehmite. Aussi la formation de l'alumine de transition de basse température a lieu à des températures plus élevées lorsque l'on augmente la pression de vapeur d'eau.

Par conséquent l'évolution de la structure des alumines de transition est accompagnée d'une diminution du nombre des hydroxyles de son réseau, et de formation de vapeur d'eau. On peut exprimer cela sous la forme de l'équation quasi-chimique :



La constante de cette équilibre s'écrit :

$$K_A = \frac{\left| \langle \text{O}^{2-} \rangle_{2-}^0 \right|_A \cdot \left| \langle \rangle_{2-}^{2+} \right|_A}{\left| \langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+ \right|_A^2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{IV.4})$$

D'après la relation I.1 (p. 15) la neutralité électrique de l'alumine de transition s'écrit, pour 1 mole Al_2O_3 :

$$2 \left| \langle \rangle_{2-}^{2+} \right|_A + \left| \langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+ \right|_A = 2 \cdot \left| \langle \rangle_{2-}^{2+} \right|_A = 2 \quad (\text{IV.5})$$

et la conservation des sites du réseau spinelle impose :

$$\left| \langle \text{O}^{2-} \rangle_{2-}^0 \right|_A + \left| \langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+ \right|_A + \left| \langle \rangle_{2-}^{2+} \right|_A = 4$$

Si on pose :

$$a = \left| \langle \text{O}^{2+} \rangle_{2-} \right|_A$$

$$n_A = \left| \langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+ \right|_A$$

$$p = P_{\text{H}_2\text{O}}$$

l'équation de l'électroneutralité V.5 s'écrit :

$$2 a + n_A = 2$$

d'où $a = 1 - n_A/2$ (IV.6)

Nous exprimons les concentrations dans la même unité que dans le cas de la boehmite, c'est-à-dire, ramenée à deux atomes d'aluminium. Nous remarquons que la concentration des ions d'oxygène $\langle \text{O}^{2-} \rangle_{2-}^0$ ne varie pas beaucoup lors de la déshydratation. On peut donc poser en première approximation sa concentration égale à l'unité :

$$\left| \langle \text{O}^{2-} \rangle_{2-}^0 \right|_A = 1$$

L'expression (V.4) devient donc :

$$K_A = \frac{a}{n_A^2} \cdot p \quad (\text{IV.7})$$

En reportant la valeur de "a" issue de la relation IV.6, il vient :

$$K_A \cdot n_A^2 + \frac{p}{2} \cdot n_A - p = 0$$

et la seule racine positive de cette équation s'écrit :

$$n_A = \frac{-1 + \sqrt{1 + \frac{16 \cdot K_A}{p}}}{4 \cdot K_A} \cdot p$$

Si on pose l'approximation :

$$\frac{16 \cdot K_A}{p} \gg 1$$

qui sera vérifiée par les valeurs numériques (tableau IV.2) il vient :

$$l = n_A^2 \cdot \frac{K_A}{p} \quad (IV.8)$$

On remarque que cette approximation revient à poser $a = 1$, c'est-à-dire à considérer que les espèces $< \begin{smallmatrix} 2+ \\ 2- \end{smallmatrix} >$ ont une concentration constante. Ce qui est vraisemblable quand on écrit que cette concentration vaut 1 dans l'alumine anhydre et que les quantités d'hydroxyles fixées sont relativement faibles.

La relation V.8 montre que la concentration en hydroxyles dans l'alumine de transition de basse température ("gamma") est une fonction de la pression à température donnée. La figure IV.4 montre que la relation IV.8 est correctement vérifiée. Cette relation permet de déterminer la constante K_A à différentes températures (tableau IV.2).

TABLEAU IV.2

T(C)	410	430	450	470	490	510	530
$K_A \left(\frac{\text{atm}}{\text{mole}} \right)$	0,169	0,222	0,289	0,372	0,482	0,618	0,783

La relation de Vant'Hoff :

$$\frac{d \ln K_A}{dT} = \frac{\Delta H_A^0}{R \cdot T^2}$$

conduit à l'expression :

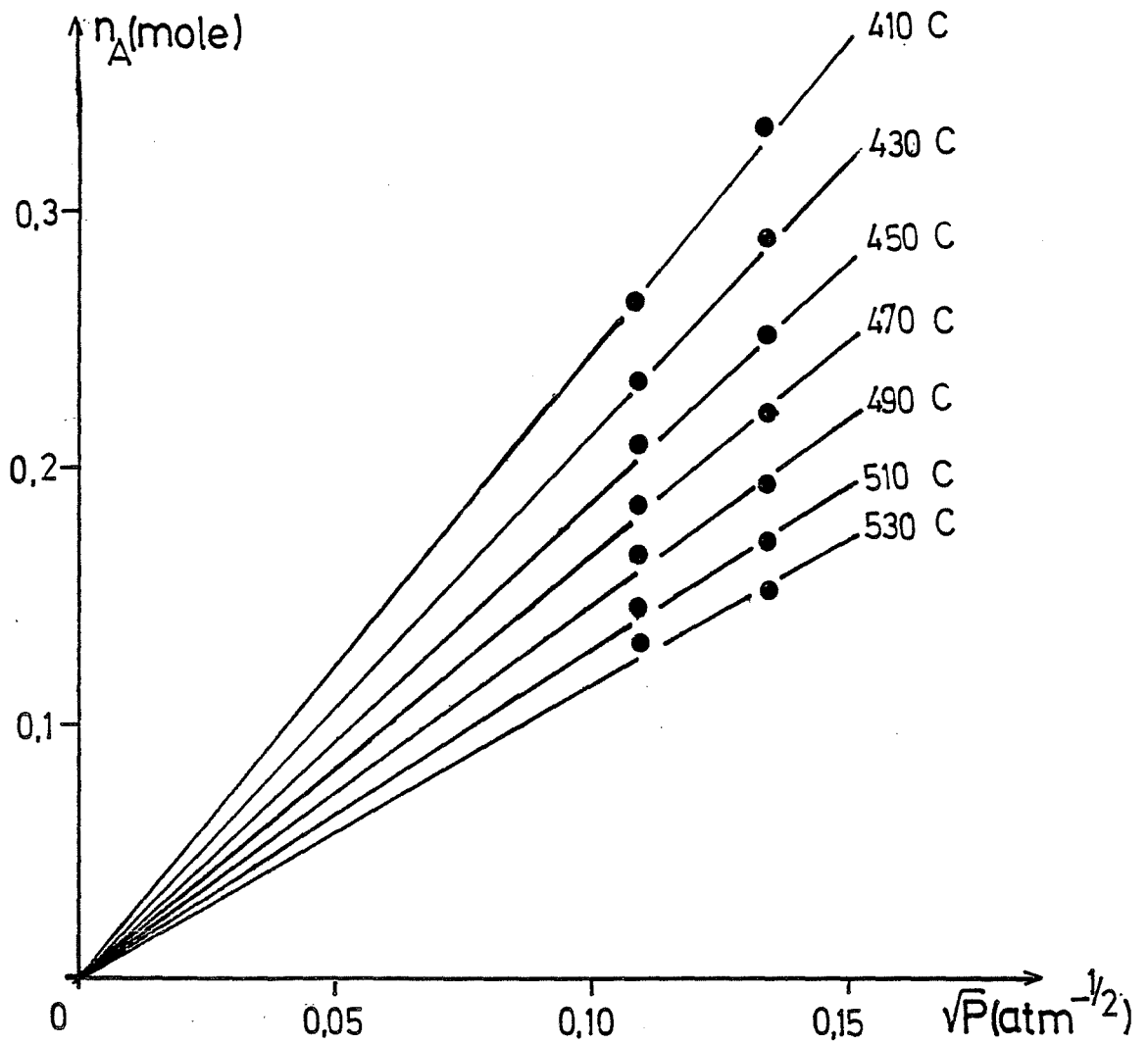


Figure IV.4 Variation du nombre de mole des hydroxyles contenus dans l'alumine-gamma en fonction de la racine carrée de la pression de vapeur d'eau

Les pentes correspondent, d'après la relation (IV.8) à l'inverse de la racine carrée de la constante de l'équilibre alumine-gamma-eau à chaque température

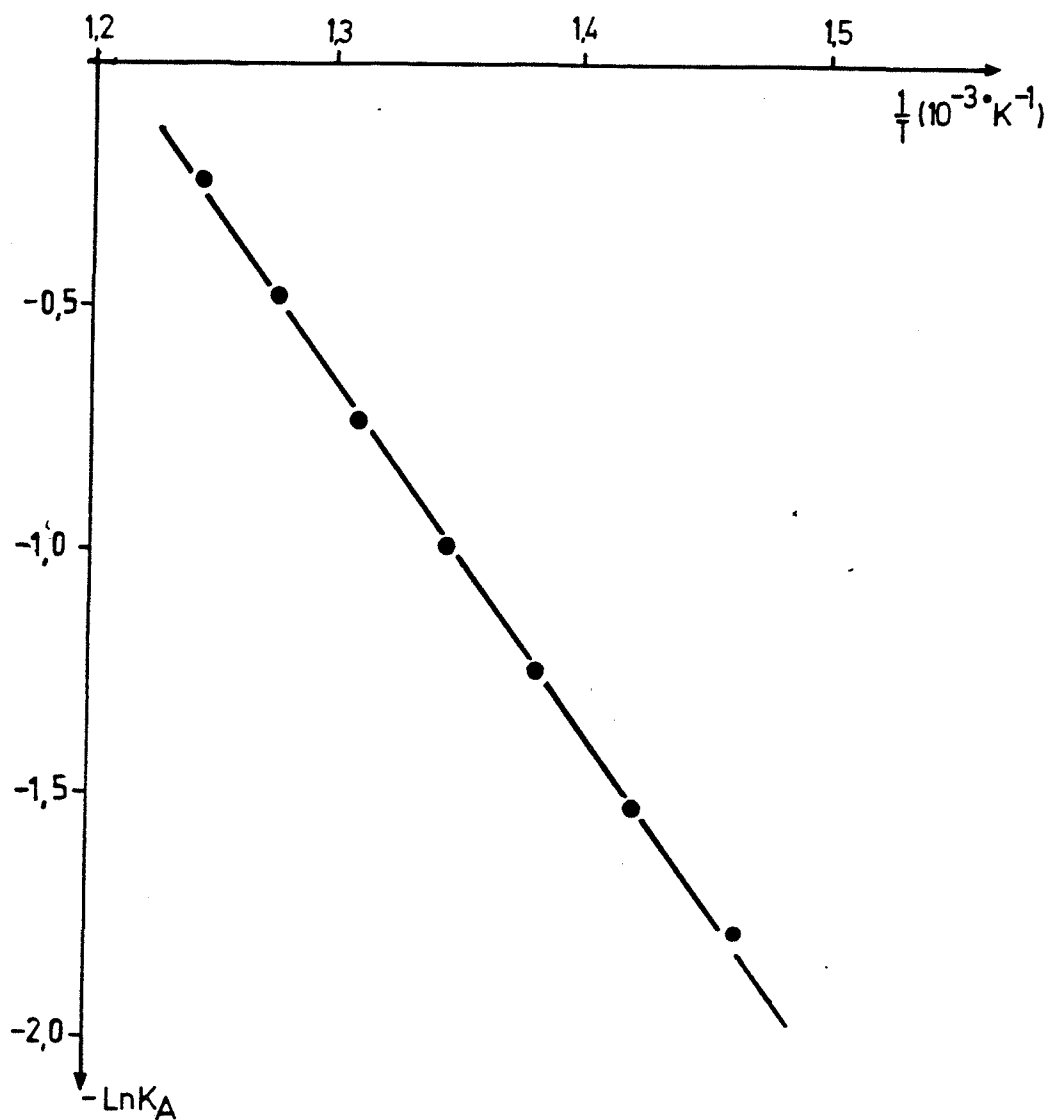


Figure IV.5 Vérification de la loi de Vant'Hoff pour l'équilibre alumine-gamma-eau. Variation du logarithme Népérien de la constante d'équilibre en fonction de l'inverse de la température

$$\text{Ln } K_A = \text{Ln } K_A^0 - \frac{\Delta H_A^0}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{IV.9})$$

Ainsi on peut déterminer l'enthalpie de déshydroxylation de l'alumine de transition de basse température par la pente de la courbe $\text{Ln } K_A = f(1/T)$ (figure IV.5). La méthode des moindres carrés appliquée pour les températures supérieures à 400°C donne :

$$- \text{l'ordonnée à l'origine égale à } 8,615 = \Delta S_A^0/R$$

$$- \text{une pente égale à } - 7123 \text{ K} = - \Delta H_A^0/R$$

et pour $R = 8,314 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ on obtient :

$$\Delta S_A^0 \approx 71,6 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{et } \Delta H_A^0 \approx 59,2 \text{ kJ/mole d'eau formée}$$

Le signe de la valeur de ΔH_A^0 est en accord avec le caractère endothermique du départ d'eau de l'alumine-gamma.

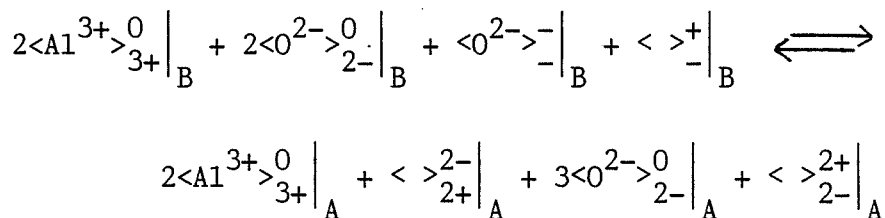
IV-3) LA TRANSFORMATION DE LA BOEHMITE EN ALUMINE DE TRANSITION

Par l'étude du spectre infra-rouge de la boehmite déshydratée à 92 % environ (figure III.18a) nous constatons que, tandis que l'allure générale est caractéristique de l'alumine de transition de basse température, on distingue toujours les bandes de vibration les plus intenses des groupements hydroxyles de la boehmite. En effet, on aperçoit les bandes de vibration d'extension, situées ici à 3090 cm^{-1} et à 3300 cm^{-1} et la bande de flexion symétrique située à 1070 cm^{-1} , toutes les trois avec des intensités très faibles. Il y a donc coexistence de la boehmite et de l'alumine de transition de basse température dans un domaine de pression et de température. Cette coexistence des deux solides est confirmée par les diffractogrammes des rayons-X. En effet sur le spectre de l'échantillon préchauffé à 390°C (figure III.3a) et ramené à la température ordinaire, on observe l'apparition du pic correspondant au plan (222)

de l'alumine de transition de basse température, à 39,63 degré 2θ en même temps que les pics de la boehmite correspondant aux plans (103) et (014), (113) et, (020) et (105) de cette dernière. Aussi le pic situé à 46,10 degrés 2θ apparaît plus intense, sur ce même spectre, avec un sommet plus fin que dans le diffractogramme de la boehmite initiale (figure III.2a) ; en fait on a superposition du pic correspondant au plan (400) de l'alumine de transition de basse température qui est fin avec celui correspondant au plan (113) de la boehmite relativement large.

Le diffractogramme effectué à la température de 450°C (figure III.3b) montre que les pics des plans (222) et (400) de l'alumine de transition de basse température sont plus intenses qu'à 390°C (figure III.3a), tandis que les pics des plans (103) et (014), (020) et (113) de la boehmite ont diminué d'intensité, ce dernier étant masqué par le pic (400) de l'alumine. Il y a donc augmentation progressive de la quantité de l'alumine de transition de basse température pendant que la quantité de la boehmite diminue. Il y a donc transformation progressive de la boehmite en alumine de transition et présence simultanée des deux solides.

L'étude directe de cette transformation n'est pas possible par analyse thermique différentielle puisqu'elle est constamment accompagnée de la variation de la teneur en eau de la boehmite restante et de l'alumine de transition formée. Nous avons dû effectuer une étude indirecte. Le fait que, dans un intervalle de température, il soit possible de caractériser simultanément les deux phases solides, nous conduit à écrire la transformation en éléments de structure sous la forme quasi-chimique suivante :



l'indice B se rapportant à la phase boehmite et l'indice A à la phase alumine de transition.

Cette réaction rend bien compte de la création des sites cationiques divalents correspondant aux positions tétraédriques de la structure spinelle de l'alumine de transition. La loi d'action de masse appliquée à cet équilibre donne :

$$K_T = \frac{\left| \begin{array}{c} < 2^+ > \\ < 2^- > \end{array} \right|_A \cdot \left| \begin{array}{c} < 0^{2-} > \\ < 2^- > \end{array} \right|_A}{\left| \begin{array}{c} < 2^+ > \\ < 2^- > \end{array} \right|_B \cdot \left| \begin{array}{c} < 0^{2-} > \\ < 2^- > \end{array} \right|_B} \quad (\text{IV.10})$$

Les activités des autres espèces peuvent être considérées comme constantes.

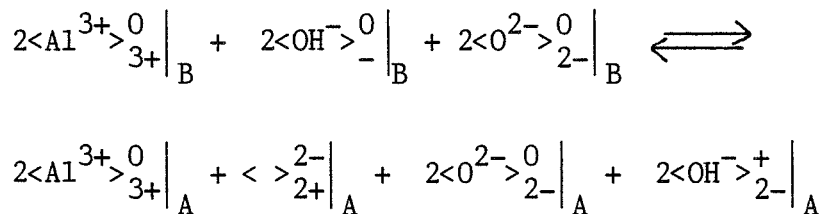
Superposons les équilibres de déshydratation exprimés par les relations IV.1 et IV.7, la relation IV.10 devient :

$$K_T = \frac{K_A \cdot n_A^2}{p} \cdot \frac{p}{K_B \cdot n_B^2}$$

soit

$$K_T = \frac{n_A^2}{n_B^2} \cdot \frac{K_A}{K_B} \quad (\text{IV.11})$$

Ainsi si on fixe la pression, la transformation se produit à une température telle que le rapport n_A/n_B ait une valeur déterminée par la relation IV.11. Ce résultat se retrouve directement car par combinaison linéaire des trois équilibres précédents, on peut écrire un nouvel équilibre non indépendant :



pour lequel la loi d'action de masse s'écrit :

$$\frac{n_B}{n_A} = K = \sqrt{\frac{K_A}{K_B \cdot K_T}}$$

Ainsi K apparaît comme un véritable "coefficient de partage" des ions hydroxyles entre les deux phases solides. L'existence de ce coefficient ne traduit, en définitive, que l'égalité des potentiels chimiques des hydroxyles entre les deux phases en équilibre :

$$\mu_B^0 + R \cdot T \cdot \text{Ln } n_B = \mu_A^0 + R \cdot T \cdot \text{Ln } n_A$$

d'où

$$\frac{n_B}{n_A} = \exp \left(\frac{\mu_A^0 - \mu_B^0}{R \cdot T} \right) = K$$

Pour déterminer K_T de manière quantitative, nous garderons les approximations déjà faites dans le cas de l'alumine de transition de basse température à savoir :

$$\left| \langle \rangle_{2+} \right| = a = 1$$

la relation IV.10 devient alors :

$$K_T = \frac{1}{b^2}$$

avec

$$b = 1 - \frac{n_B}{2}$$

comme il a été établi dans le cas de la déshydratation de la boehmite, d'où :

$$n_B = 2 \cdot \left(1 - \frac{1}{\sqrt{K_T}} \right)$$

Or " n_B " doit également satisfaire la relation IV.2, d'où on déduit la relation :

$$K_T = \left(\frac{2 \cdot \sqrt{K_B} + \sqrt{p}}{2 \cdot \sqrt{K_B}} \right)^2$$

qui met bien en évidence que la transformation est monovariante, car il existe une relation entre la pression et la température ; si la pression est fixée, la température d'équilibre est déterminée et les concentrations " n_A " et " n_B " dans les deux phases sont déterminées.

Pour calculer K_T , nous avons exprimé K_B aux températures de transformation à partir de la loi $K_B = f(T)$ vue précédemment. Ces températures ont été déterminées à partir des courbes de la figure III.11. Nous avons admis que cette température était bien approchée en choisissant pour chaque pression la température qui correspond à une valeur de "ε", nombre de moles d'eau contenus dans la boehmite pour deux atomes-grammes d'aluminium, égale à 0,55.

TABLEAU IV.3

$P(P_a)$	267	1220	1866	4532
$P(\text{atm})$	$2,63 \cdot 10^{-3}$	$12 \cdot 10^{-3}$	$18,4 \cdot 10^{-3}$	$44,7 \cdot 10^{-3}$
$T(C)$	325	342	350	360
$T(K)$	598	615	623	633
$K_B (\text{atm})$	$1,13 \cdot 10^{-4}$	$2,08 \cdot 10^{-4}$	$2,73 \cdot 10^{-4}$	$3,78 \cdot 10^{-4}$
$K_A \left(\frac{\text{atm}}{\text{mole}}\right)$	$3,68 \cdot 10^{-2}$	$5,12 \cdot 10^{-2}$	$5,95 \cdot 10^{-2}$	$7,11 \cdot 10^{-2}$
K_T	11,5	23	26	41,4
$n_B (\text{mole})$	1,41	1,58	1,61	1,64
$n_A (\text{mole})$	0,27	0,48	0,56	0,79

Le tableau IV.3 rassemble les données ainsi obtenues. Les valeurs de " n_A " et de " n_B " à l'équilibre ont été calculées à partir des relations IV.2 et IV.9 avec des constantes K_A et K_B extrapolées.

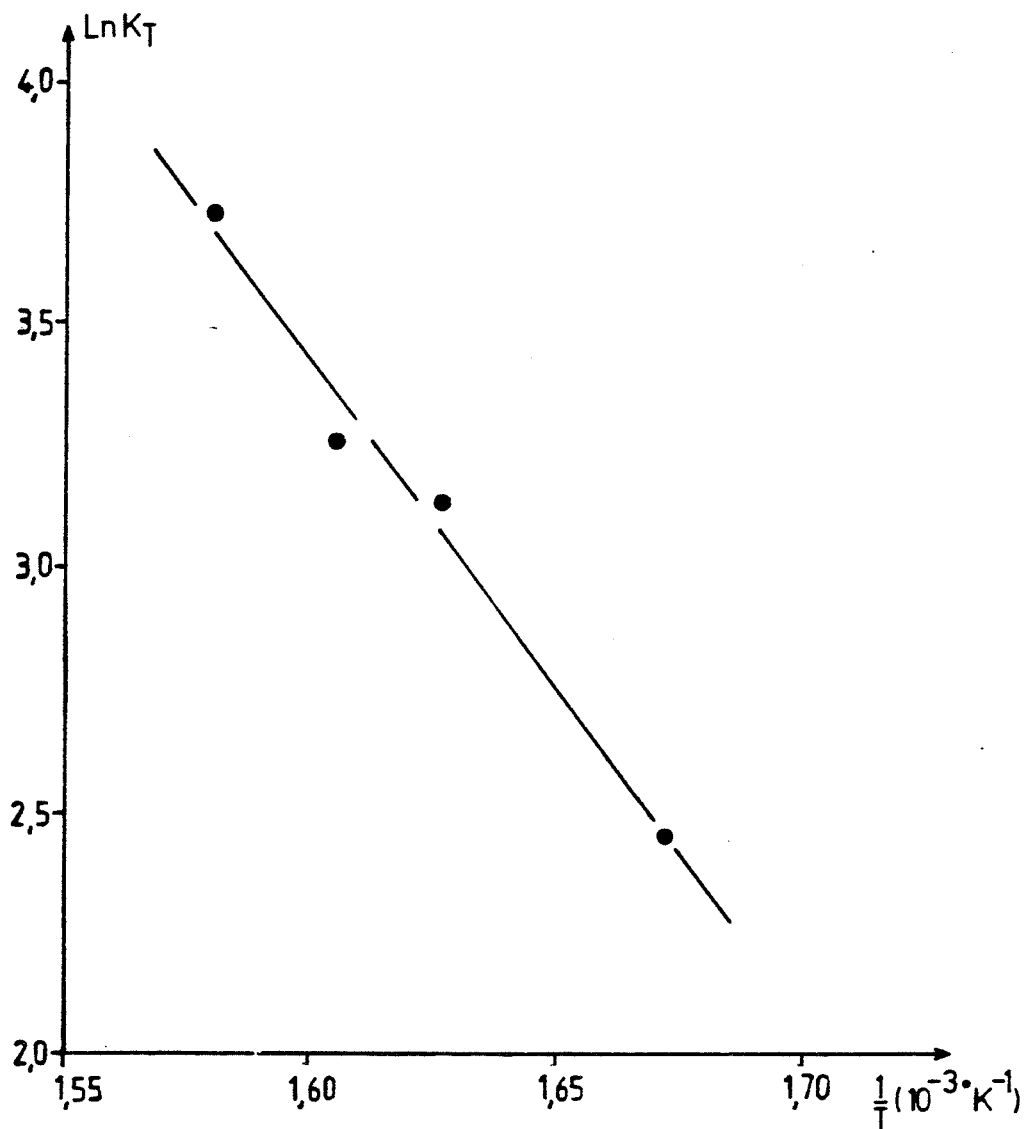


Figure IV.6 Vérification de la loi de Vant'Hoff pour l'équilibre boehmite-alumine-gamma. Variation du logarithme Népérien de la constante d'équilibre en fonction de l'inverse de la température

Les valeurs de K_T à différentes températures permettent de calculer la variation d'enthalpie standard. La courbe $\ln K_T$ en fonction de $1/T$, est une droite correcte avec (figure III.6) :

- un coefficient de corrélation de 0,991
- une pente de $- 13406 \text{ K} = - \Delta H_T^0/R$
- et une ordonnée à l'origine de $24,86 = \Delta S^0/R$

On en déduit :

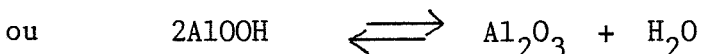
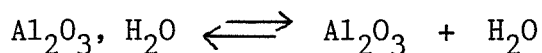
$$\Delta H_T^0 \approx 111,5 \text{ kJ/mole d'alumine formée}$$

$$\Delta S_T^0 \approx 206,5 \text{ J/mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

On voit que la transformation est également endothermique.

IV-4) DISCUSSION

Les résultats obtenus en analyse thermogravimétrique et en particulier les courbes qui donnent la quantité d'eau contenu dans le solide, montrent que la déshydratation de la boehmite n'est pas le résultat d'un équilibre entre deux corps purs : la boehmite d'une part et l'alumine d'autre part, qui s'écrirait :



En effet un tel équilibre serait monovariant et se traduirait par une courbe $\varepsilon = f(P)$ formée de deux horizontales et d'une verticale à la température de transformation, pour une pression donnée.

Cette transformation résulte en fait de trois équilibres : la succession de deux équilibres divariants auxquels se superpose une réaction de transformation monovariante.

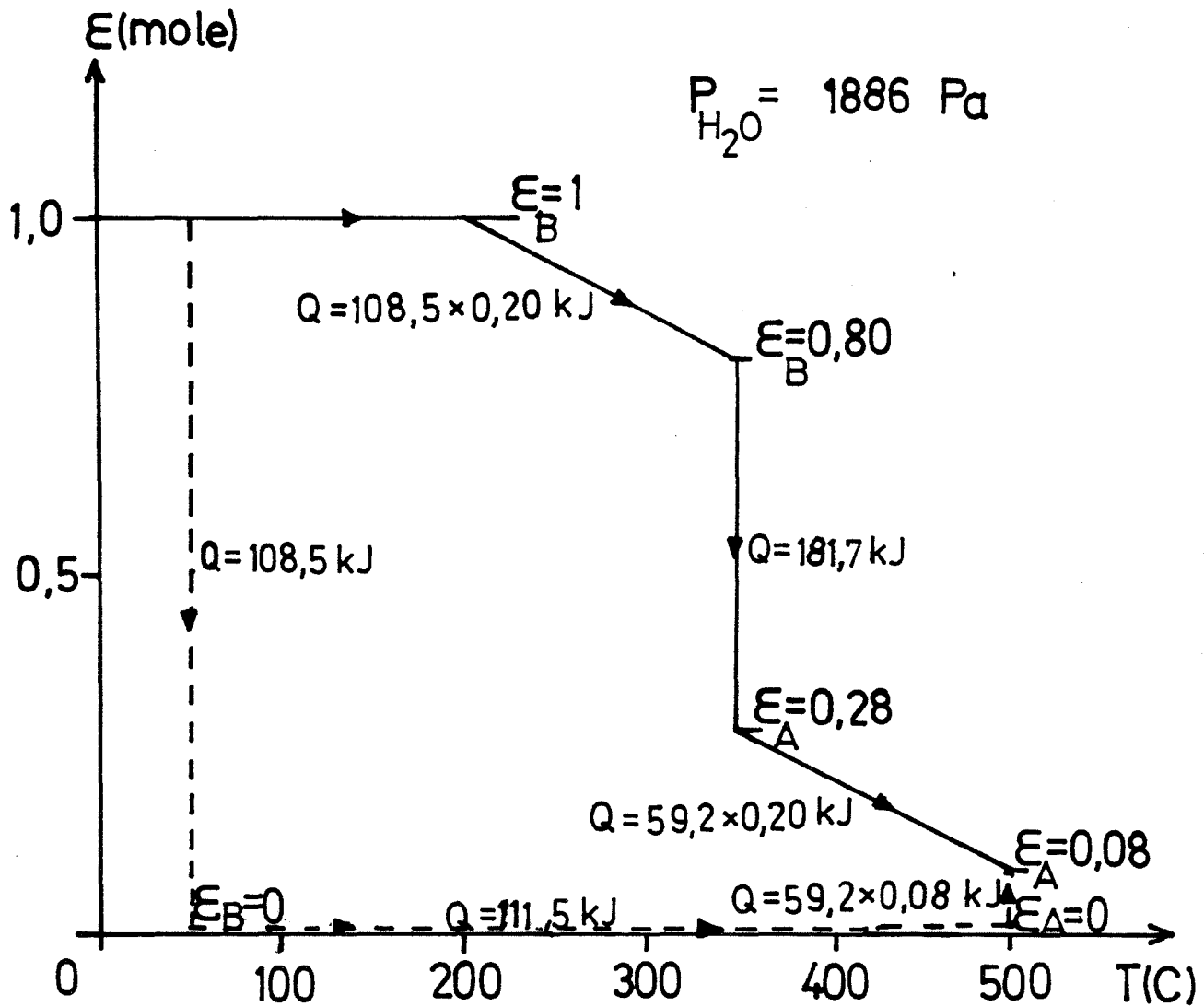


Figure IV.7 Diagramme thermodynamique de la déshydratation de la boehmite en alumine-gamma pour la pression de vapeur d'eau de 1886 Pa ($184 \cdot 10^{-3}$ atm) qui correspond à la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'air atmosphérique

Au départ pour des températures inférieures à une valeur critique, T_e , qui dépend de la pression de vapeur d'eau (par exemple $T_e = 350^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 18,4 \cdot 10^{-3}$ atm), on assiste à un départ d'eau de la boehmite sans changement de phase avec pour seul effet l'augmentation de l'écart à la stoechiométrie $|\text{OH}|/|\text{Al}|$. Cet équilibre est divariant donc " ϵ " est fonction à la fois de la pression et de la température. A la température T_e se superpose à l'équilibre précédent un équilibre de changement de structure, la phase boehmite se transforme en phase alumine de transition qui contient une quantité d'eau sensiblement plus faible. L'élévation de la température provoque le départ progressif de l'eau contenue dans la solution solide que constitue l'alumine de transition. Cet équilibre est à nouveau divariant.

Les réactions sont très lentes, ce qui explique que l'on puisse obtenir des domaines de coexistence des deux phases solides, domaines dans lesquels on a formation d'alumine de transition en présence de boehmite. Lors d'une montée en température, cet effet cinétique a pour résultat l'observation d'un départ d'eau complexe qui résulte des trois réactions envisagées.

Sur la figure IV.7, nous avons représenté en traits pointillés le schéma thermodynamique au cours d'un chauffage jusqu'à 500°C sous la pression de $18,4 \cdot 10^{-3}$ atmosphères de vapeur d'eau. A cette température, l'alumine de transition contient encore 0,08 moles d'eau par mole d'alumine. Le trait plein donne le trajet réel suivi par l'échantillon.

On calcule facilement une chaleur de réaction globale pour la transformation boehmite stoechiométrique \rightarrow alumine-gamma de :

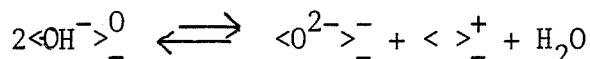
$(108,5 + 111,5 - 59,2 \cdot 0,08) \text{ kJ} \approx 215,3 \text{ kJ}$ pour 2AlOOH déshydratées ou pour une mole d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ formée.

Pour la transformation boehmite partiellement déshydratée \rightarrow alumine de transition partiellement hydratée à la température de 350°C et pour une pression de vapeur d'eau de $18,4 \cdot 10^{-3}$ atmosphère, correspondant à l'humidité de l'air, on calcule :

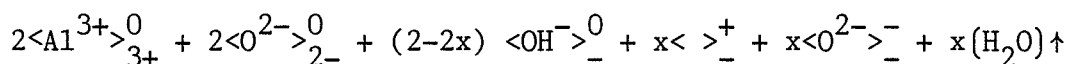
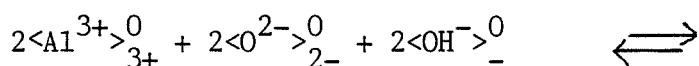
$(108,5 + 111,5 - 59,2 \cdot 0,28 - 108,5 \cdot 0,19) \text{ kJ} \approx 181,7 \text{ kJ}$

Ces deux valeurs sont à comparer avec celles de Wilson et Mc Connel (37) qui par des mesures cinétiques trouvent une enthalpie de réaction pour la transformation boehmite \rightarrow alumine-gamma de 190 kJ/Mole.

Par contre nous avons mis expérimentalement en évidence une boehmite sous-stoechiométrique en hydroxyles, sans modification de la nature du produit initial. Cette sous-stoechiométrie est obtenue lors de l'élévation de la température par association et élimination sous forme d'eau de deux groupements hydroxyles, qui laissent vide une position anionique monovalente et une autre occupée par l'ion O^{2-} de l'un des deux hydroxyles éliminés. Nous exprimons ceci par l'équation quasi-chimique :



ou pour mettre en évidence la composition de l'alumine sous-stoechiométrique :



L'écart maximal à la stoechiométrie sans changement de la phase boehmite est obtenu, lors d'une pression de vapeur d'eau de $18,4 \cdot 10^{-3}$ atmosphères correspondant à l'humidité de l'air, pour $x \approx 0,195$, c'est-à-dire lorsque la boehmite a perdu près de 20 % des hydroxyles de son réseau. Il s'agit d'un processus non renversable par refroidissement.

Il existe dans le boehmite deux grandes catégories d'eau :

- les hydroxyles du réseau et de surface que l'on peut éliminer en partie de façon irréversible entre 200°C et 300°C sans modification de la phase,
- l'eau moléculaire adsorbée physiquement qui s'élimine à moins de 170°C de façon réversible.

La déshydratation de la boehmite est un processus divariant.

Les résultats expérimentaux ont mis en évidence que la transformation de la boehmite en alumine de transition lors du chauffage se traduit par trois phénomènes successifs :

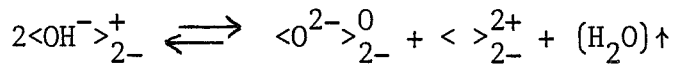
- 1°) la déshydratation partielle de la boehmite sans modification de la nature de la phase,
- 2°) la transformation de la phase boehmite partiellement déshydratée en phase alumine de transition partiellement hydratée, lorsque l'écart

à la stoechiométrie de la boehmite dépasse une certaine limite, de composition en hydroxyles,

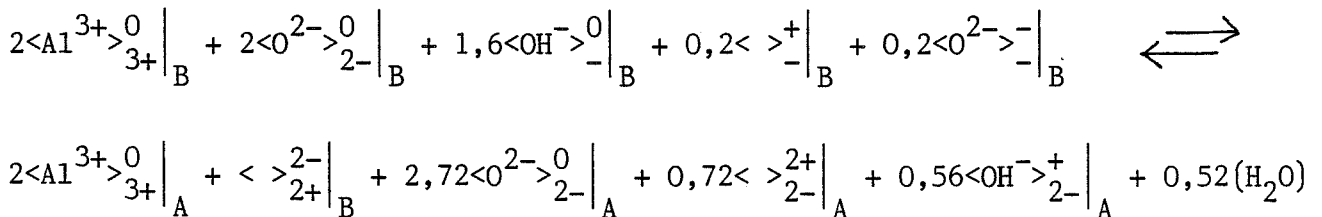
3°) la déshydratation de l'alumine de transition, partiellement hydratée, lors de l'augmentation de la température.

La boehmite sous-stoechiométrique en hydroxyles est directement transformée en alumine-gamma de structure spinelle sans qu'il y ait de phases intermédiaires comme il a été suggéré (13) (35). Pour une pression de vapeur d'eau de $18,4 \cdot 10^{-3}$ atmosphères, ce qui correspond à l'humidité de l'air, la transformation a lieu lorsque la boehmite a perdu 20 % des hydroxyles de son réseau, vers une alumine-gamma contenant 0,28 moles d'eau par mole Al_2O_3 ou 0,56 ions-grammes OH^- . Ainsi lorsque la pression de vapeur d'eau est fixée, il existe une température à laquelle on a un mélange de boehmite et d'alumine de transition.

L'alumine-gamma apparaît donc comme une solution solide d'alumine et de groupements hydroxyles qui s'éliminent avec le chauffage sous forme d'eau en s'associant deux par deux. Chaque paire d'hydroxyles éliminées laisse une position anionique vacante et une autre occupée par l'oxygène de l'un des deux hydroxyles éliminés, ce que l'on exprime en éléments de structure comme :



Aux réactions de déshydratation de la boehmite et de l'alumine-gamma se superpose la transformation du réseau boehmitique en réseau spinelle qui est une véritable transformation polymorphique. Elle est accompagnée par un brusque départ d'eau à cause du fait que l'alumine-gamma en équilibre avec la boehmite contient moins d'eau que cette dernière dans son réseau. On exprime cette transformation polymorphique en éléments de structure, pour une pression de $18,4 \cdot 10^{-3}$ atmosphères correspondant à l'humidité de l'air comme :



Le coefficient de partage des hydroxyles, n_B/n_A , entre les deux phases, boehmite et alumine-gamma, en équilibre est exprimé par une constante et on a :

$$\frac{n_B}{n_A} = K = \sqrt{\frac{K_A}{K_B \cdot K_T}}$$

Nous avons déterminé les enthalpies et entropies standards des deux déshydratations divariantes et de la transformation polymorphique monovariante ; nous avons calculé :

- pour la déshydratation de la boehmite

$$\Delta H_B^0 \approx 108,5 \text{ kJ mole}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta S_B^0 \approx 106 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- pour la transformation polymorphique

$$\Delta H_T^0 \approx 111,5 \text{ kJ mole}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta S_T^0 \approx 206,7 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- pour la déshydratation de l'alumine de transition

$$\Delta H_A^0 \approx 59,2 \text{ kJ mole}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta S_A^0 \approx 71,6 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

D'autre part l'étude de l'évolution des spectres infra-rouge de la boehmite nous a permis de caractériser quelques bandes de vibration litigieuses ou non identifiées de la boehmite.

Ainsi nous avons constaté que les bandes de vibration situées à 323 cm^{-1} , 368 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspondent non pas aux vibrations de flexion O-Al-O comme il est le plus souvent considéré, mais aux vibrations d'extension des liaisons Al-OH.

En ce qui concerne les bandes situées à 2080 cm^{-1} et 1965 cm^{-1} , généralement non attribuées par les auteurs, elles correspondent à des vibrations des groupements hydroxyles de la boehmite. Nous n'avons pas pu déterminer leur caractère exact, cependant nous faisons trois hypothèses :

- elles correspondent probablement aux vibrations d'extension des hydroxyles de composition de la boehmite mais situés en surface. Leur disparition lors du chauffage à des températures sensiblement

moins élevées que les bandes situées à 3080 cm^{-1} et 3280 cm^{-1} conforte cette hypothèse, d'autant plus que ces bandes réapparaissent lors du refroidissement. Dans ce cas là, la bande située à 870 cm^{-1} et non attribuée par les différents auteurs, pourrait être la bande de vibration de flexion correspondante.

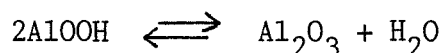
- Elles peuvent aussi correspondre à des liaisons O-H ... O plus courtes que celles correspondants aux bandes situées à 3080 cm^{-1} et 3280 cm^{-1} . En effet, il a été suggéré que dans la boehmite il y a des ponts-hydrogène longs, de $2,70\text{ \AA}$ et courts de $2,47\text{ \AA}$, ce qui concorde bien avec des bandes de vibration d'extension situées vers 3200 cm^{-1} et vers 2000 cm^{-1} , respectivement.
- Enfin ces bandes situées aux alentours de 2000 cm^{-1} pourraient être des raies de combinaison de fréquences de combinaison comme c'est le cas d'autres substances de composition analogue de la boehmite.

Enfin, il nous semble intéressant d'étudier l'influence de la pression de vapeur d'eau et de la température de transformation sur la porosité, l'activité catalytique et la stabilité de l'alumine-gamma préparée à partir de la boehmite pour compléter le travail présenté ici. On pourrait étudier une éventuelle mobilité des hydrogènes des hydroxyles substitués aux oxygènes de l'alumine, sous l'effet d'un champ électrique et/ou en fonction de la température, qui donnerait probablement aux alumines des propriétés électriques ou catalytiques dans des réactions d'hydrogénation ou de deshydrogénation.

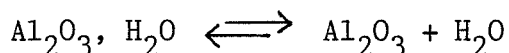
CONCLUSION

Le présent travail avait comme objet l'étude de la déshydratation de la boehmite et sa transformation en alumine-gamma. Nous avons effectué l'étude thermodynamique de la réaction et suivi les évolutions structurales de notre échantillon, la transformation étant polymorphique et complexe.

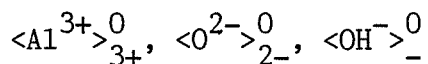
On a montré que la déshydratation de la boehmite en alumine-gamma ne peut pas être représentée par la simple réaction moléculaire :



et encore moins par :



En exprimant la boehmite en éléments de structure, nous avons constaté qu'elle est composée d'ions Al^{3+} , O^{2-} et OH^- , chacune de ces espèces occupant des sites bien spécifiques. La boehmite stoechiométrique comprend alors les éléments de structure suivants :



Elle n'accepte donc pas de sur-stoechiométrie, tous les sites étant occupés. Un excès en hydroxyles n'est possible que si ces ions OH^- supplémentaires occupent des positions interstitielles ou s'ils se trouvent en surface, mais dans les deux cas sous forme d'eau moléculaire fortement liée et non plus sous forme d'ions hydroxyles occupant des positions normales, anioniques mono-valents.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - F. Haber,
Naturwissenschaften, 13, 1007 (1925)
- 2 - H.B. Weiser, W.O. Milligan,
J. Phys. Chem., 38, 1175 (1934)
- 3 - J.D. Edwards, F.C. Frary,
The Aluminum Indust. : Aluminum and its production, New-York, Mc Graw Hill
(1930)
- 4 - W.H. Gitzen,
Alumina as a Ceramic Material, 1970
- 5 - International Primary Aluminum Institute
IPAI Technical Note n°1, Aluminum Oxides and Hydroxides. A Note of nomen-
clature, February 1980
- 6 - M.C. Stegmann, D. Vivien, C. Mazieres,
Spectrochimica Acta, Vol. 29A, p. 1653-63 (1973)
- 7 - R. Alwitt,
The Aluminum-Water System. Oxides and oxide films, Vol. 4, Ch. 3 Marcel
Dekker Inc., New-York, p. 169-182 (J.W. Diggle and A.K. Vijh ed.)
- 8 - B.C. Lippens,
Structure and texture of aluminas, thèse Delft Nederland (1961)
- 9 - K.A. Wickersheim, G.K. Korpi,
Journal of Chemical Physics, 42(2), (1965)
- 10 - J. Rouquerol, J. Fraissard, M.V. Mathieu, J. Elston, B. Imelik,
Bulletin de la Société Chimique de France (1970), n°12, p. 4233-37
- 11 - J.D. Russel, V.C. Farmer, D.G. Lewis,
Spectrochimica Acta, Vol. 34A, p. 1151-53 (1978)
- 12 - B.C. Lippens, J.H. de Boer,
Acta Cryst. (1964), 17, p. 1312
- 13 - S.J. Wilson,
Journal of Solid State Chemistry 30, p. 247-255 (1979)

- 14 - A.B. Kiss, G. Keresztury, L. Farkas,
Spectrochimica Acta, Vol. 36A, p. 653-658 (1980)
- 15 - J.J. Fripiat, H. Bosmans, P.G. Rouxhet,
Journal of Physical Chemistry, 71(4), (1967)
- 16 - P.P. Reichertz, W.J. Yost,
J. Chem. Phys., 14, 495 (1946)
- 17 - W.O. Milligan, J.L. Mc Actee,
J. Phys. Chem., 60, 273 (1956)
- 18 - K. Nakamoto, M. Margoshes, R.E. Rundle,
J. Am. Chem. Soc., 77, 6480 (1955)
- 19 - A.G. Kiss, G. Keresztury, L. Farkas,
Magyar Kémiai Folyóirat 86, évf. 1980, 9, sz
- 20 - P. Pascal, A. Chretien, Y. Trambouze, J.G. Hutter, W. Freundlich,
Nouveau traité de Chimie Minérale, 1961, Tome VI, p. 575 (Masson et Cie ed.)
- 21 - E. Wolska, W. Szajda,
Monatshefte für chemie 111, 1329-34 (1980)
- 22 - C-H. Lin, S.D. Senturia,
Sensors and Actuators, 4 (1983), p. 497-506
- 23 - W. Vedder, D.A. Vermilyea,
Aluminum + Water reaction, Trans. Faraday Society, 65 (1969), 561-584
- 24 - B.C. Lippens, J.J. Steggerda,
Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts (B.G. Linsen ed.)
Academic, New-York, 1970, p. 171-211
- 25 - T. Tsuchida, R. Furuichi, T. Ishii, K. Itoh,
Thermochimica Acta, 64 (1983), p. 337-353
- 26 - O.P. Krivoruchko, L.M. Plyasova, B.P. Zolotovskii, R.A. Buyanov,
React. Kinet. Catal. Lett., Vol. 22, n°34, p. 375-378 (1983)
- 27 - M.V. Mathieu,
Thèse, Faculté des Sciences Lyon (1956)
- 28 - V.A. Ushakov, E.M. Moroz,
React. Kinet. Catal. Lett., Vol. 24, n°1-2, p. 113-118 (1984)
- 29 - A.J. Leonard, P.N. Semaille, J.J. Fripiat,
Proc. Br. Ceram. Soc., 103 (1969)
- 30 - J.A. Kohn, G. Katz, J.D. Broder,
Amer. Mineral., 42, 398 (1957)
- 31 - H. Saalfeld,
Neues Jb. Miner. Abh., 95, 1 (1960)

- 32 - S. Geller,
J. Chem. Phys., 33, 676 (1960)
- 33 - L.M. Foster, H.C. Stumpf,
J. Amer. Chem. Soc., 73, p. 1590 (1953)
- 34 - G. Yamaguchi, I. Yasui, W.C. Chiu,
Bull. Chem. Soc. Japan, 43, p. 2487 (1970)
- 35 - S.J. Wilson,
Proc. Br. Ceram. Soc., 28, p. 281-294 (1979)
- 36 - H. Saalfeld,
Clay Miner. Bull., 3, 249 (1958)
- 37 - S.J. Wilson, J.D.C. Le Connel,
Journal of Solid State Chemistry, 34, p. 315-332 (1980)
- 38 - M.I. Baraton, P. Quinard,
Journal of Molecular Structure, 79 (1982), p. 337-340
- 39 - F. Ewertowski, T. Majcherczyk, B. Rozenfeld, A. Baranowski,
J. Phys. Chem. Solids (1983), 44 n°7, p. 609-17
- 40 - E.J.W. Verwey,
Z. Kristallogr. 91, 317 (1935)
- 41 - J.H. de Boer, G.M.M. Houben,
In Proc. 2nd Intern. Symp. Reactivity of Solids Gothenburg, 1952 (E. Hemlin ed.) Vol. 1, Gothenburg, 1954, p. 237-244
- 42 - S. Soled,
J. Catal., 1983, 81, 252-7
- 43 - P. Burtin,
Thèse (1985) Ecole Nat. Sup. Mines - Saint-Etienne
- 44 - J.L. Mc Naughton, C.T. Mortimer,
"Differential Scanning Calorimetry" PERKIN-ELMER Corporation IRS, Physical Chemistry Series 2, 1975, Vol. 10
- 45 - E. Schwartzman,
Z. Amorg. Chem. 317, 176 (1962)
- 46 - R. de Marco,
Thèse (1976) Institut National Polytechnique de Lorraine
- 47 - M. Soustelle, J.J. Gardet, B. Guilhot,
C.R. Acad. Sc. Paris, t. 274, p. 853-56 (1972)
- 48 - J. Preudhomme,
Séminaires Chim. Etat Sol. t. 7, (ed. J.P. Suchet), Masson et Cie S.A. ed. Paris 1974

- 49 - E. Wolska, W. Szajda,
PNR Pozanurnal Pzikladnoi Spectroscopii 1983, 38(1) p. 160-164
- 50 - B. Gillot, F. Jemmali, A. Rousset,
J. of Solid State Chemistry, 50, 138-145 (1982)



A U T O R I S A T I O N de S O U T E N A N C E

VU les dispositions de l'article 15 titre III de l'arrêté du 5 juillet 1984 relatif aux études doctorales

VU les rapports de présentation de Messieurs

- . M. SOUSTELLE, Professeur
- . P. COURTINE

Monsieur Emmanuel DAMIGOS

est autorisé à présenter une thèse en soutenance en vue de l'obtention du diplôme de DOCTEUR de L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE et de L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE, spécialité "Génie chimique".

Fait à Grenoble, le 19 février 1987

Le Directeur de l'E.N.S.M.S.E

Le Président de l'I.N.P.-G

D. BLOCH

Président

de l'Institut National Polytechnique
de Grenoble

P.O. le Vice-Président,



Nom : DAMIGOS Emmanuel

Titre de la thèse : DESHYDRATATION DE LA BOEHMITE EN ALUMINE DE TRANSITION
ETUDE THERMODYNAMIQUE ET STRUCTURALE

Spécialité : Génie chimique

Mots clés :

- boehmite
- alumines de transition
- deshydratation - deshydroxylation
- thermodynamique
- spectroscopie infra-rouge
- composition
- éléments de structure

Résumé :

L'influence de la température et de la pression de vapeur d'eau sur la deshydratation de la boehmite et sa transformation en alumine de transition a été étudiée. La boehmite n'est pas un monohydrate d'alumine mais un oxyhydroxide d'aluminium dont la maille contient deux ions aluminium en positions cationiques trivalentes, deux ions oxygènes en positions anioniques divalentes et deux hydroxyles en positions anioniques monovalentes. Lors d'une augmentation modérée de la température (inférieure à 300°C), la boehmite subit une deshydratation partielle qui conduit à un composé sous stoechiométrique en hydroxyles et qui est provoquée par l'association des hydroxyles deux par deux qui s'éliminent sous forme d'eau en laissant dans le réseau une position anionique monovalente vide et une autre occupée par un ion oxygène (en substitution de l'hydroxyle). C'est une réaction non renversable avec la diminution de la température.

La deshydratation de la boehmite en alumine de transition est le résultat de la succession et superposition partielle de trois équilibres : la deshydratation partielle de la boehmite sans changement de phase, la transformation du réseau de la boehmite (au delà d'un certain degré de deshydratation) en réseau d'alumine de transition (spinelle) partiellement hydratée, la deshydratation de l'alumine de transition qui se poursuit jusqu'à 900°C ou plus. Les trois réactions sont endothermiques et leurs chaleurs de réaction ont été calculées. Il existe un domaine de température et de pression de vapeur d'eau où la boehmite et l'alumine de transition coexistent. La température de deshydratation et de transformation, en alumine de transition de la boehmite augmente avec la pression de vapeur d'eau appliquée. A une température donnée l'alumine de transition contient un plus grand nombre d'hydroxyles lorsqu'elle est formée sous une pression de vapeur d'eau supérieure.