

Les suspensions colloïdales

Mise en suspension de la boehmite

Introduction

La recherche présentée dans cette thèse traite de divers aspects du comportement de particules en phase colloïdale. L'étymologie du mot colloïde provient du mot grec "κολλα" (colle). Cette terminologie a été utilisée pour la première fois par Thomas Graham (1805-1869) dans ses expériences sur les phénomènes de diffusion de différentes substances à travers des membranes. Il distingue les colloïdes des autres entités par l'observation de leur diffusion relativement lente et de leur incapacité à imprégner les membranes de parchemin, ils aboutissent à une couche collante de particules attachées à un côté de la membrane [1].

Aujourd'hui, selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) le terme colloïdal se réfère à:

"..a state of subdivision, implying that the molecules or polymolecular particles dispersed in a medium have at least in one direction a dimension roughly between 1 nm and 1 μ m, or that in a system discontinuities are found at distances of that order."

Conformément à la définition ci-dessus, les colloïdes sont généralement définis comme des objets ayant des dimensions d'une taille de l'ordre de 1 nm à 1 μ m. Toutefois, ces limites de taille sont quelque peu arbitraires et parfois, les colloïdes sont plus généralement définis par tout objet suffisamment petit pour être exposé à des mouvements thermiques importants.

Les systèmes colloïdaux sont habituellement des systèmes à deux phases. Ces deux phases non miscibles peuvent être de toute nature: liquide-liquide, solide-liquide, gaz-liquide, liquide-gaz etc... (Tableau 1.1) Lorsque des particules solides sont dispersées dans un liquide, elles sont désignées sous le nom de suspension (ce terme sera alternativement utilisé avec le terme dispersion dans cette thèse), tandis que les gouttelettes liquides dispersées dans un solvant sont désignées par le terme émulsion [2].

| Phase Continue Phase dispersée | Solide | Liquide | Gaz |
|---|---|---|--|
| Solide | Sol solide Exemple : verre groseille | Sol Exemples : peinture, encre | Aérosol solide Exemples : fumée, particules aériennes |
| Liquide | Émulsion solide Exemple : beurre | Émulsion Exemples : lait, pastis, mayonnaise, savon liquide | Aérosol liquide Exemples : brouillard, brume, nuage |
| Gaz | Mousse solide Exemples : aérogel, polystyrène expansé, pierre ponce | Mousse Exemples : crème fouettée, mousse au chocolat | |

Tableau 1.1 Les différentes catégories de systèmes colloïdaux.

Bien qu'une grande partie de la population mondiale l'ignore, les colloïdes nous entourent dans notre vie quotidienne et ils peuvent être trouvés partout dans la nature. Les protéines en suspension dans notre lait, les érythrocytes de notre sang, les bulles d'air dans les mousses et la crème fouettée, l'encre de nos toners, les gouttelettes de brouillard sont, entre autres, tous des colloïdes. Ils ne sont pas seulement importants en raison de leur abondance. Ils peuvent aussi être utilisés comme modèles pour l'étude des systèmes atomiques et moléculaires. Leur taille est cruciale à ce stade: les colloïdes doivent être, en effet, assez petits pour avoir une exposition significative au mouvement brownien, qui est le mouvement thermique aléatoire des particules en raison de fluctuations de la pression dans le solvant [3].

Le botaniste écossais Robert Brown (1773-1858) fut le premier à remarquer le mouvement aléatoire de matériaux inorganiques en utilisant uniquement un microscope à lentille simple [4], un mouvement qui a été nommé plus tard « le mouvement brownien ». Le mouvement brownien se réfère essentiellement au mouvement thermique qui est également typique des atomes et des molécules.

L'avantage des particules colloïdales est qu'elles sont plus grosses que les molécules. Par conséquent, leur mouvement est considérablement plus lent et peut être facilement visualisé avec, par exemple, un microscope optique. En raison de leur mouvement brownien caractéristique, les particules colloïdales sont souvent désignées comme des particules browniennes. Les analogies sont telles que, sous certaines conditions, des particules colloïdales peuvent avoir les mêmes comportements et interactions que les systèmes atomiques et moléculaires formant un cristal. Les colloïdes sont, cependant, avantageux car ils montrent souvent ces transitions de phase à des échelles de temps plus accessibles [5]. Un exemple naturel est la pierre précieuse d'opale. Elle se compose de réseaux réguliers de petites particules sphériques de silice qui diffractent la lumière incidente, générant les couleurs typiques de ces belles pierres. Des structures synthétiques similaires peuvent être préparées en laboratoire [6] et utilisées pour la fabrication de matériaux tels que des capteurs [7] et des dispositifs optiques tels que des cristaux photoniques [8].

En réalité, les ordres de grandeurs ci-dessus ne sont pas aussi clairement caractérisés. Malgré l'importance de ce paramètre, il n'est pas suffisant à lui seul pour comprendre et définir le comportement propre aux particules formant une suspension colloïdale. La spécificité de ces entités est représentée plus fidèlement en prenant en compte le rapport surface/volume [9]. Dans le cas d'une particule colloïdale, le résultat de ce calcul est grand, ainsi les forces associées au poids (force de gravitation) sont moins marquées que les interactions associées à la surface (force électrostatique et force de Van der Waals). Les forces de Van der Waals sont constamment attractives tandis que les forces électrostatiques sont attractives ou répulsives [10].

Les travaux présentés dans cette étude présentent des particules solides en suspension dans un liquide. Elles portent à leur surface des charges électriques (charge de surface σ_0) qui produisent un champ électrique. L'état des particules colloïdales est lié à l'interaction des forces de Van der Waals et/ou électrostatiques : elles peuvent s'agglomérer (sédimentation) ou rester en suspension (stabilisation). La stabilisation d'un système colloïdal est associée au potentiel zêta (ζ). Quand deux colloïdes possèdent un potentiel zêta de même signe, ils se

repoussent (répulsion électrostatique), la stabilisation est constatée ; dans le cas où ils ont un potentiel zêta de signe contraire, une attraction se produit, il y a alors une déstabilisation [11,12,13]. A proximité du pH où le potentiel zêta est égal à zéro, les forces électrostatiques sont absentes et les forces de Van der Waals perturbent donc la suspension colloïdale. Le potentiel zêta est lié à σ_0 .

I.1 Charge de surface

La sphère de coordination des atomes présents à la surface d'un solide est incomplète car ils sont entourés de moins d'atomes que ceux situés à l'intérieur. Ils disposent donc d'une réactivité particulière. La surface des solides, dans les solvants aqueux, s'hydrate réduisant l'énergie de surface. Cette mise en suspension engendre des groupements fonctionnels à la surface [14-16] (fig.1.1.1).

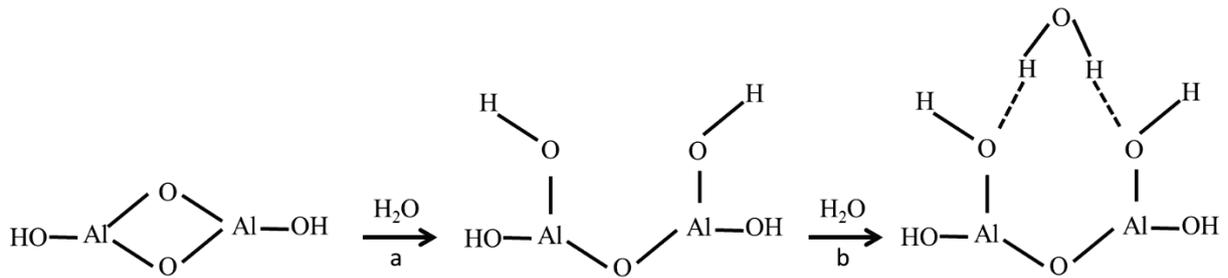


Figure 1.1.1. Mécanisme d'hydratation de la surface de la boehmite.

Cette hydratation est courante pour l'ensemble des oxydes. La phase a se rapporte à l'hydratation de la surface : formation de groupements fonctionnels de type hydroxyle (-OH). La phase b montre la physisorption de l'eau sur ces groupements. Ces hydroxyles peuvent se protoner ou alors se déprotoner, conduisant à une charge de surface. La charge de surface σ_0 provient du bilan des charges positives et négatives à la surface et elle résulte de la concentration en protons, par extension du pH. σ_0 est nulle au pH du «point de charge nulle (PCN)» [17]. A ce pH, la distribution des ions en solution dans l'environnement du solide est déstabilisée. Cette zone permanente mais instable à ce moment est appelée double couche.

I.2 Interface colloïde-solution

Des explications sur l'organisation des ions de la solution près d'une surface chargée sont rendues possibles par un certain nombre de théories. La moins complexe est celle définie par Helmholtz [15,16,18].

I.2.1 Modèle de Helmholtz

Helmholtz propose d'assimiler l'interface liquide-solide à un condensateur plan : la charge de surface est équilibrée par des ions de charge opposée, situés sur un plan à une distance d de la surface (Figure 1.2.1.1).

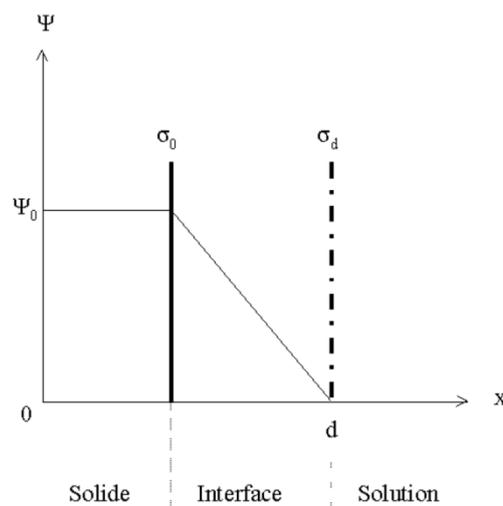


Figure 1.2.1.1. Représentation d'Helmholtz. Ψ_0 (V) représente le potentiel de surface, σ_0 ($C.m^{-2}$) la charge de surface et σ_d ($C.m^{-2}$) la charge sur le plan d [18].

Les côtés du condensateur plan sont alors assimilés à la surface du solide σ_0 et au plan d qui est constitué par les contre-ions σ_d . Pour suivre l'électroneutralité, l'équation 1.1 est établie :

$$\sigma_0 + \sigma_d = 0 \quad (\text{Equation 1.1})$$

L'équation de Poisson décrit le potentiel dans l'interface :

$$\nabla^2 \Psi = - \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (\text{Equation 1.2})$$

où ∇^2 est un opérateur Laplacien, Ψ le potentiel, ρ la densité de charge volumique, ϵ_0 la permittivité du vide et ϵ_r la permittivité relative du milieu. ϵ_r est invariante dans le milieu. La densité de charge par unité de volume est donnée par:

$$\rho = \sum_i n_i z_i e \quad (\text{Equation 1.3})$$

où n_i est le nombre d'ions i , z_i la charge ionique de l'ion i et e la charge élémentaire. L'expression suivante est possible si et seulement si les côtés du condensateur plan sont infinis [18] :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial y} = \frac{\partial \Psi}{\partial z} = 0 \quad (\text{Equation 1.4})$$

Ce qui simplifie l'équation de Poisson:

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = \frac{-\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (\text{Equation 1.5})$$

où x est la distance surface-plan d . L'espace est considéré comme exempt de charge, entre $x = 0$ et $x = d$, ce qui exige que la densité de charge soit nulle ($\rho = 0$). La variation de potentiel résultant de l'intégration de la relation (Equation 1.5), devient linéaire entre les deux côtés du condensateur. C la capacité ($F.m^{-2}$), provenant de l'équation de Poisson (Equation 1.5), est ainsi seulement dépendante de la distance d des ions par rapport à la surface:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad (\text{Equation 1.6})$$

Si d est fixée, C est constante. Cependant, il y a peu de chance que les ions restent immobiles sur un plan d et équilibrent l'intégralité de la charge de surface. Les travaux de Gouy [19] et Chapman [20] démontrent l'inconstance de la capacité de l'interface. Ces observations les ont amenés à modifier le modèle de Helmholtz en y ajoutant l'agitation thermique.

I.2.2 Modèle de Gouy et Chapman

La dispersion des ions qui équilibrent la charge de surface est due à l'agitation thermique. Ces ions, possédant une charge opposée à la charge de surface et nommés contre-ions, sont situés dans une couche appelée couche diffuse. Par opposition, les co-ions sont ceux possédant la même charge que la surface. La concentration en co-ions diminue aux abords de la surface et réciproquement pour les contre-ions. L'expression suivante est alors nécessaire pour respecter l'électroneutralité :

$$\sigma_0 + \sigma_d = 0 \quad (\text{Equation 1.7})$$

où σ_d est la charge de la couche diffuse.

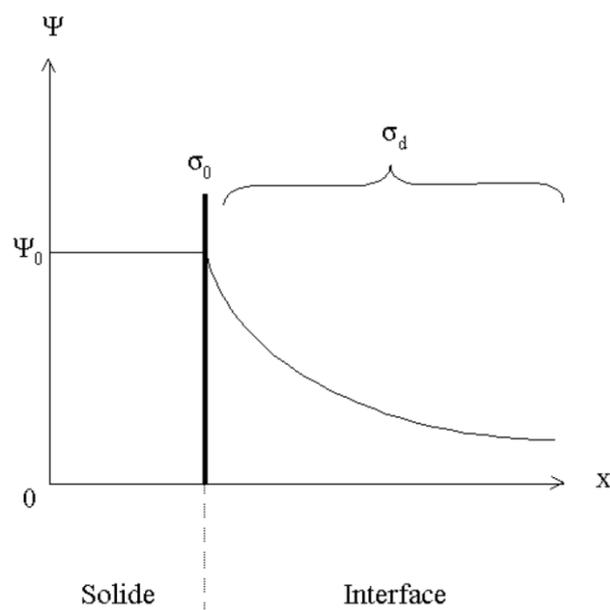


Figure 1.2.2.1 Représentation de Gouy et Chapman. Ψ_0 (V) le potentiel de surface, σ_0 ($C.m^{-2}$) la charge de surface du solide et σ_d ($C.m^{-2}$) la charge dans la couche diffuse [18].

Pour un ion i , le rapport entre le nombre d'ions n_i dans la couche par unité de volume et celui des ions n_i^0 en solution, est donné par la relation de Boltzmann. Menant à l'expression :

$$n_i = n_i^0 \exp\left(\frac{-z_i e \Psi}{kT}\right) \quad \frac{n_i}{n_i^0} = \exp\left(\frac{-z_i e \Psi}{kT}\right) \quad (\text{Equation 1.8})$$

avec e la charge élémentaire, z_i la charge de l'ion i , Ψ le potentiel électrique, k la constante de Boltzmann et T la température.

La surface des solides est considérée comme plane, l'association de (Equation 1.3), (Equation 1.5) et (Equation 1.8) mène à l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_i n_i^0 z_i e \exp\left(\frac{z_i e \Psi}{kT}\right) \quad (\text{Equation 1.9})$$

Considérant que le cation et l'anion ont la même charge, l'équation (Equation 1.9) devient :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{2n^0 z e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sinh\left(\frac{z e \Psi}{kT}\right) \quad (\text{Equation 1.10})$$

La solution de l'intégration de cette équation entre un point appartenant à la solution (où $\Psi = 0$) et un point de la double couche, est :

$$\frac{d\Psi}{dx} = -\left[\frac{8n^0 kT}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}\right]^{1/2} \sinh\left(\frac{z e \Psi}{2kT}\right) \quad (\text{Equation 1.11})$$

La solution de l'intégration de (Equation 1.11) pour x allant de zéro à l'infini et pour Ψ allant de Ψ_0 à zéro est de la forme suivante :

$$\tanh\left(\frac{z e \Psi}{4kT}\right) = \tanh\left(\frac{z e \Psi_0}{4kT}\right) \exp(-\kappa x) \quad (\text{Equation 1.12})$$

avec κ le paramètre de Debye-Hückel défini ci-dessous.

A faible potentiel ($\ll kT$, soit 25 mV à 25°C), $\tanh(x) = x$, la relation simplifiée donne une exponentielle:

$$\Psi = \Psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (\text{Equation 1.13})$$

où κ représente le paramètre de Debye-Hückel.

$$\kappa = \left(\frac{e^2 \sum_i n_i^0 z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \right)^{1/2} = \left(\frac{2000 F^2}{\epsilon_0 \epsilon_r R T} \right)^{1/2} I^{1/2} \quad (\text{en m}^{-1}) \quad (\text{Equation 1.14})$$

avec F la constante de Faraday, I la force ionique du milieu et R la constante des gaz parfaits.

κ^{-1} est nommé longueur de Debye-Hückel et a la dimension d'une longueur. κ^{-1} est souvent associé à la longueur de la couche diffuse ; ce qui est faux car, en substance, κ^{-1} représente la distance à partir de laquelle le potentiel est inférieur à Ψ_0/e dans la couche diffuse. Le potentiel électrostatique a donc encore de l'influence sur les ions au-delà de κ^{-1} . Cependant, cette influence est quasi-nulle à partir d'une distance de 3 à 4 κ^{-1} .

Ce modèle permet de mieux comprendre les interactions électrostatiques à l'interface. Cependant, certaines failles restent présentes. Particulièrement lorsque le potentiel et/ou les concentrations en sel de fond sont élevés. La capacitance issue de la couche diffuse est alors infinie. En outre, cette théorie considère les ions comme infiniment petits et pouvant donc approcher et s'éloigner de la surface sans limitation.

1.2.3 Modèle de Stern

Les modèles de Helmholtz et de Gouy-Chapman sont fusionnés dans le modèle de Stern [21-23]. L'hypothèse de Stern est de proposer que les ions aient une dimension finie. Le plan β est alors introduit et nommé plan de Stern. Il restreint la mobilité des ions à ce plan.

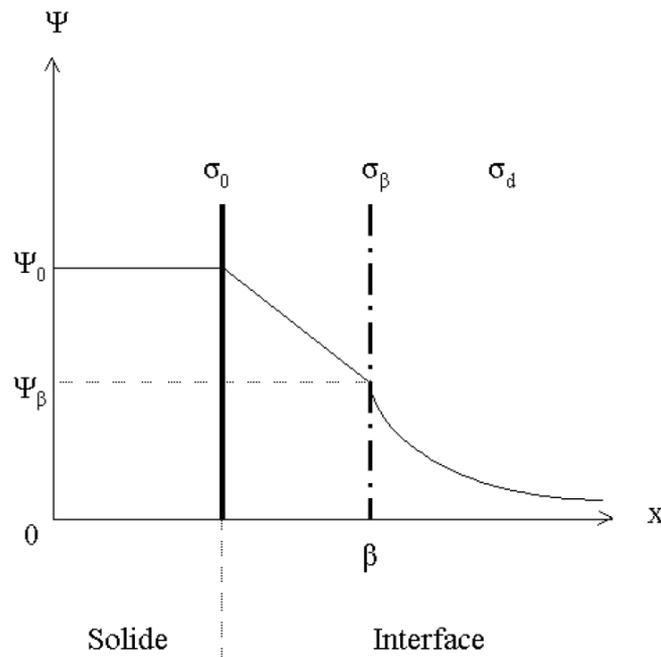


Figure 1.2.3.1. Représentation de Stern. Ψ_0 (V) est le potentiel de surface, σ_0 ($C.m^{-2}$) la charge de surface du solide et σ_d ($C.m^{-2}$) la charge dans la couche diffuse σ_β , ($C.m^{-2}$) la charge présente au plan β , Ψ_β (V) le potentiel au plan β [18].

Les contre-ions ont ici une importance capitale car ils seront placés sur le plan de Stern, ils neutralisent une partie de la charge de surface. La charge restant à neutraliser est compensée par les ions situés dans la couche diffuse. On obtient alors l'expression suivante :

$$\sigma_0 + (\sigma_\beta + \sigma_d) = 0 \quad (\text{Equation 1.15})$$

avec σ_β la charge au plan de Stern. En réalité, le plan de Stern reste un lieu de divergence car il implique que les ions présents soient d'une mobilité très faible, or le plan de Stern est aussi le commencement de la couche diffuse qui est assujettie à l'agitation thermique. Ainsi, l'immobilité et la stabilité des contre-ions sur le plan de Stern n'est pas crédible dans un modèle réel.

I.2.4 Modèle de la triple couche

Graham [23,24] essaie de trouver une solution en déplaçant le début de la couche diffuse par rapport au plan de Stern. L'adsorption spécifique des ions ayant une affinité particulière avec la surface se fera dans la couche délimitée par le Plan Interne de Helmholtz (PIH) (plan de Stern) et le Plan Externe de Helmholtz (PEH) indiquera le début de la couche diffuse (Figure 1.2.4.1).

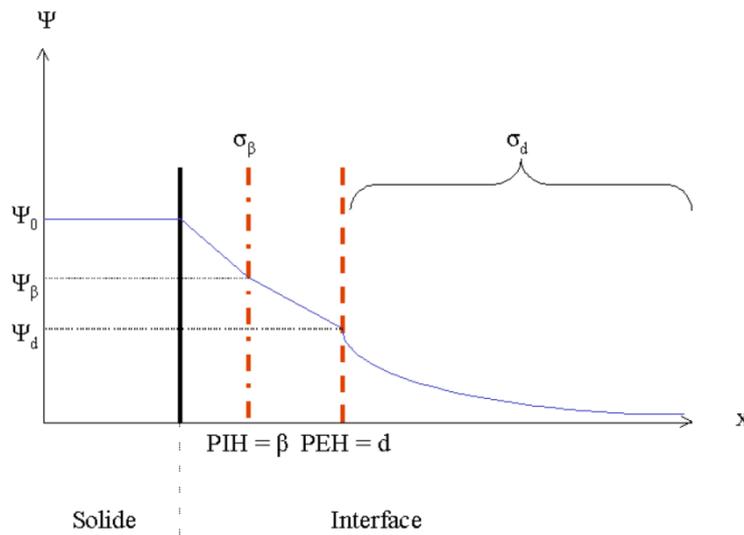


Figure 1.2.4.1 Représentation de Graham. PIH est le Plan Interne de Helmholtz, PEH Plan Externe de Helmholtz, Ψ_0 (V) le potentiel de surface, σ_0 ($C.m^{-2}$) la charge de surface du solide, σ_d ($C.m^{-2}$) la charge dans la couche diffuse, σ_β ($C.m^{-2}$) la charge présente au plan β , Ψ_β (V) le potentiel au plan β , Ψ_d (V) le potentiel au plan d et σ_d ($C.m^{-2}$) la charge dans la couche diffuse [18].

L'espace entre le plan externe de Helmholtz et la surface est au maximum de quelques nanomètres et équivalent à quelques couches de solvant. Ainsi, les ions peu hydratés ont la possibilité de passer plus facilement au travers de l'interface et de se placer au PIH. Les ions très hydratés se situeront au PEH. En règle générale, les cations, plus fortement hydratés, se placent au niveau du PEH alors que les anions sont placés au PIH car ils sont peu hydratés.

I.3 Théorie DLVO

Derjaguin et Landau qui proposent une théorie sur les interactions entre particules en 1941 et Verwey et Overbeek sont arrivés indépendamment aux mêmes conclusions en 1948 [25-29]. Cette théorie est appelée la théorie DLVO du nom de leur auteurs. Dans cette théorie, la coagulation, la sédimentation et la dispersion des particules sont expliquées par l'interaction entre deux forces: la force de Van der Waals attractive V_A et la force double couche électrostatique répulsive V_R . Ces forces sont parfois appelées forces DLVO. Van der Waals favorise l'agglomération alors que la force double couche stabilise la suspension et favorise la dispersion. Le potentiel d'interaction (V_{DLVO}) issu de ce modèle est un potentiel de paires qui résulte de l'addition de deux potentiels : $V_{DLVO} = V_R + V_A$

I.3.1. Le potentiel de van der Waals

Lorsque deux particules se rapprochent suffisamment, des forces attractives apparaissent. En suspension où les particules réalisent de multiples rencontres entre elles, ces forces sont omniprésentes. Ces forces attractives d'origine coulombiennes proviennent du moment dipolaire engendré par les déformations du nuage électronique menant à des fluctuations quantiques de densité électronique. Ces forces sont les forces de Van der Waals [30-31].

Le comportement de cette force est décrite, dans le cas de deux sphères de rayon a et dont les centres sont séparés par une distance D , par l'expression :

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[\frac{2a^2}{D^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{D^2} + \ln \left(\frac{D^2 - 4a^2}{D^2} \right) \right] \quad (\text{Equation 1.16})$$

avec A est la constante de Hamaker, ce paramètre dépendant de la nature des particules et du liquide.

I.3.2. Le potentiel électrostatique

Précédemment, nous avons vu que, dans l'eau, la plupart des surfaces porte une charge électrique. Si deux de ces surfaces se rapprochent les unes des autres, les doubles couches électriques se chevauchent et une force électrostatique entre les doubles couches apparaît. Cette force d'interaction des doubles couches électrostatiques est importante dans de nombreux phénomènes naturels et les applications techniques telles que la stabilisation des suspensions par exemple [32].

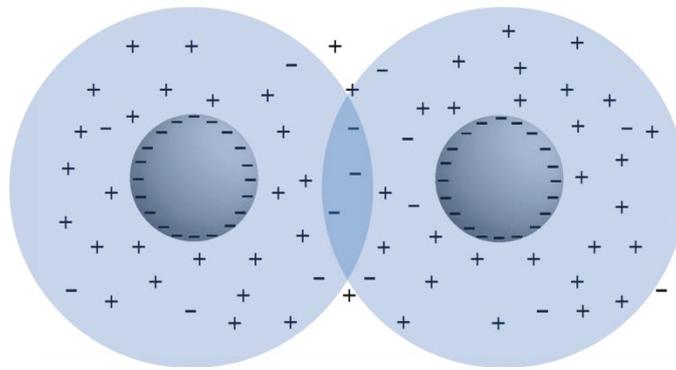


Figure 1.3.2.1 : Répulsion électrostatique entre deux particules chargées

L'interaction entre deux surfaces chargées dans un liquide dépend de la charge de surface. Ici, on ne considère que le cas linéaire de deux particules représentées en deux dimensions spatiales et on suppose que les potentiels de surface sont faibles. Si nous devions utiliser la théorie de Poisson-Boltzmann non linéaire, les calculs deviendraient beaucoup plus complexes. En outre, seuls des sels monovalents sont considérés. Une extension à d'autres sels peut facilement être faite. Cette approximation permet d'obtenir une expression simplifiée :

$$V_R = 2\pi\epsilon_0 a \psi_d^2 \exp[-\kappa(D - 2a)] \quad \text{Equation 1.17}$$

Termes définis ci-dessus.

I.3.3 Le potentiel D.L.V.O.

La figure 1.3.3.1 représente l'énergie d'interaction entre deux particules sphériques identiques calculées avec la théorie DLVO. En général, il peut être décrit par une attraction très faible à grandes distances (minimum d'énergie secondaire B), une répulsion électrostatique à des distances intermédiaires C, et une forte attraction sur de courtes distances D (minimum d'énergie primaire). Un quatrième régime à très longue distance A décrit une attraction nulle.

Pour les petites distances, la théorie DLVO prédit que l'attraction de van der Waals domine toujours. La force de van der Waals étant constante dans le temps, le temps de la sédimentation des particules à ce régime dépend seulement de paramètres thermodynamiques.

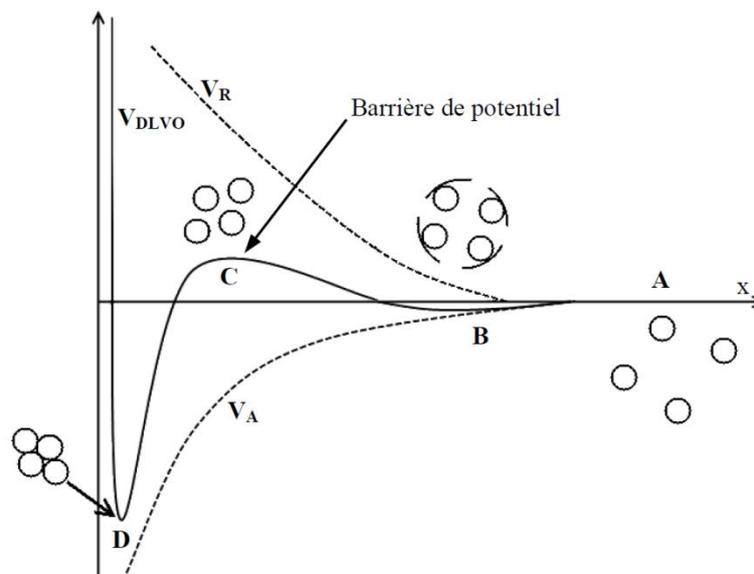


Figure 1.3.3.1 : Evolution du potentiel D.L.V.O. en fonction de la distance entre les particules (x) [33]

L'interaction à de grandes distances montre une faible force d'attraction. Ce minimum d'énergie secondaire peut conduire à une faible coagulation réversible sans conduire à un contact direct moléculaire entre les particules. Pour de nombreux systèmes, cet effet est souvent observé.

Selon la concentration en sel, ces trois régimes sont plus ou moins prononcés et même parfois totalement absents. A une concentration faible et moyenne en sel, la barrière répulsive électrostatique empêche les particules de s'agréger. Avec l'augmentation de la concentration en sel, la barrière d'énergie de répulsion diminue. A faible concentration en sel, la barrière d'énergie est si élevée que les particules dans une dispersion n'ont pratiquement aucune chance d'obtenir suffisamment d'énergie thermique pour la surmonter. À forte concentration en sel, cette barrière d'énergie est considérablement réduite et l'attraction de van der Waals domine ; cela conduit à la floculation. En outre, le potentiel de surface diminue aussi avec l'augmentation de la concentration en sel.

I.4 Stabilisation par utilisation des polymères : effet stérique

De nombreuses dispersions sont stabilisées par l'utilisation de polymères. Dans l'Égypte antique, pour maintenir les particules de suie dispersées dans l'eau, de la gomme arabique ou du blanc d'œuf étaient introduits dans le milieu. Ainsi, l'encre fut inventée. La raison de cet effet de stabilisation vient de la force de répulsion provoquée par l'interaction des polymères adsorbés. L'interaction sous-jacente est souvent appelée l'effet stérique. Pour la compréhension des interactions stériques, il est nécessaire de connaître certains principes fondamentaux de la physique des polymères. Il est possible de considérer la nature moléculaire du polymère selon plusieurs caractéristiques telles que les effets de longueurs de liaison, de l'angle de liaison, de l'énergie de rotation, etc. Mais nous pouvons utiliser des modèles plus simples pour décrire le polymère [35]. Dans la suite de cette étude, nous serons surtout intéressés par des polymères linéaires. La stabilisation stérique des dispersions est très importante dans de nombreuses applications industrielles. Des mesures quantitatives directes ont été faites avec un microscope à force atomique [36-38].

La force entre deux surfaces qui sont entourées de polymères est principalement déterminée par deux facteurs. Le premier est l'affinité du solvant avec le polymère (organique-inorganique). Le deuxième facteur est la façon dont le polymère est lié à la surface et sa quantité dans le milieu. Si le polymère est seulement adsorbé, chaque molécule de polymère peut avoir plusieurs sites d'adsorption et peut même former des boucles. Le temps d'adsorption joue aussi un rôle crucial, ce processus peut prendre des heures, même pour les polymères liquides.

Lorsque le polymère est chimiquement lié, on parle de greffage. Dans ce cas le nombre de molécules peut être beaucoup plus élevé. Chaque chaîne de polymères a la même longueur et l'effet stérique dépend énormément de celle-ci [39]. Chaque molécule de polymères est attachée à la surface en un point par des liaisons chimiques (greffage) ou par synthèse du polymère directement sur la surface (croissance). Il n'y a pas de théorie décrivant les effets stériques, ces phénomènes sont souvent difficiles à visualiser à cause des mouvements aléatoires des chaînes de polymères. Différents composants contribuent à la force, et en fonction de la situation, dominant la force totale. L'interaction la plus importante est la répulsion d'origine entropique. Elle est causée par la configuration de la chaîne de polymère favorisant la réduction de l'entropie, qui se traduit par une compression des chaînes de polymère. A l'approche d'une autre surface possédant des chaînes de polymères (ou pas), le mouvement thermique des chaînes de polymères est modifié pendant quelques instants. Cependant, les chaînes tendent toujours à retrouver leur position d'entropie minimum. Cette suite de mouvements conduit à l'augmentation ponctuelle de la concentration en monomères et à une augmentation de la pression osmotique et donc à la répulsion. On pourrait comparer les particules greffées à des sphères ayant à leur surface des ressorts qui se contracteraient à l'approche d'une autre sphère et se relâcheraient quand elles seraient trop proches, se repoussant ainsi les unes des autres. Le greffage reste une solution de stabilisation plus performante que l'adsorption. Néanmoins, elle dénature la chimie de surface du matériau.

I.6 Comportement de la boehmite en milieu aqueux

Cette présentation succincte de la théorie de la mise en suspension d'une poudre d'oxyde en milieu aqueux va être illustrée au travers d'une étude de cas menée sur la matière première de ces travaux de thèse : la Boehmite.

Les principales caractéristiques de la poudre seront présentées ainsi que son comportement électrocinétique et rhéologique en milieu aqueux.

I.6.1 Présentation de la poudre de boehmite

La boehmite est un minéral présentant une forme de type oxyhydroxyde d'aluminium dont la formule chimique est $\text{AlO}(\text{OH})$. Il est une composante majeure de la bauxite qui est le principal minéral pour obtenir l'aluminium au cours du procédé de Bayer [42]. En outre, il est un précurseur important dans l'industrie puisque le traitement thermique de boehmite conduit à de nombreuses alumines de transition telles que $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ or $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [43].

La structure de boehmite est constituée d'octaèdres AlO_6 formant des molécules doubles. Les doubles chaînes sont reliées par des liaisons hydrogène qui forment une des couches parallèles (fig. 1.6.1.1) [44].

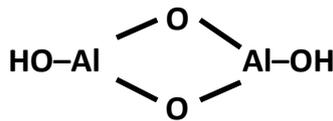


Figure 1.6.1.1. Double molécule de boehmite

Deux formes de boehmite coexistent, une boehmite bien cristallisée et une pseudo-boehmite. Des différences sont observées dans la morphologie, la surface spécifique et la porosité. Les études cristallographiques récentes ont démontré que cette distinction provient seulement de la différence de taille. La pseudo-boehmite est tout simplement un nano-cristallisé [45].

La boehmite est très présente dans les bauxites de karst associée avec un autre hydroxyde, le diaspore : $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$. Elle est la molécule principale du groupe de minéraux isostructuraux : le groupe de la boehmite. Elle est connue dans les bauxites latéritiques, où il semble qu'elle soit un minéral secondaire. Dans la boehmite ferrifère, le fer pourrait se substituer à l'aluminium dans le rapport 1/1 [46-50].

Groupe cristallographique de la boehmite :

- boehmite $\text{AlO}(\text{OH})$ Amam $2/m$ $2/m$ $2/m$
- lépidocrocite $\text{FeO}(\text{OH})$ Amam $2/m$ $2/m$ $2/m$

- guyanaite $\text{CrO}(\text{OH})$ $\text{Pnmm } 2/m \ 2/m \ 2/m$

La poudre de boehmite est donc constituée de particules dont les atomes sont organisés dans un réseau cristallin orthorhombique. Ce système dont la maille élémentaire est un prisme droit à base rectangle est un prisme orthorhombique. Les trois axes sont de longueurs différentes mais les trois angles sont égaux à 90 degrés. L'élément caractéristique du système est un axe de symétrie d'ordre 2 : A2.

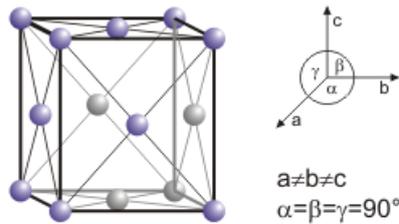


Figure 1.6.1.2 : Maille orthorhombique de la boehmite

La boehmite a été pour la première fois décrite par J. de Lapparent en 1927 après avoir été découverte dans la bauxite du Mas Rouge aux Baux de Provence. En 1930, un chimiste allemand d'origine bohème, Johann Böhm, lui donne son nom après l'avoir étudiée en DRX [51].

La boehmite obtenue par la méthode Yoldas a été utilisée dans cette étude (fig. 1.6.1.3) [52]. Typiquement, 1 mol.L^{-1} de boehmite stable est obtenue par dissolution de 260 ml d'aluminium tri-sec butoxyde (ASB) dans 1 litre d'eau à 70-90°C.

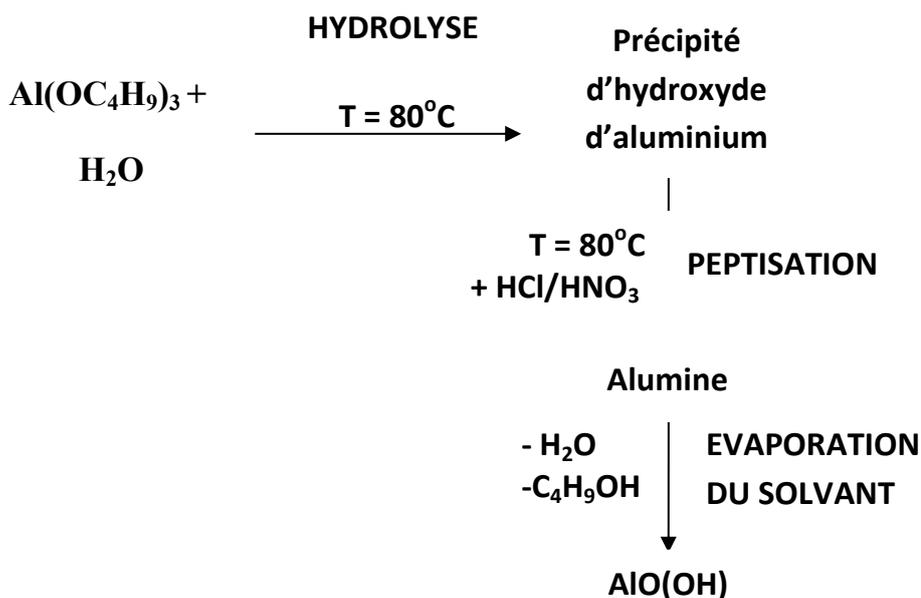


Figure 1.6.1.3. Méthode Yoldas

La boehmite forme initialement une suspension non dispersée. Par conséquent, un procédé de traitement avec HCl par peptisation est effectué. L'acide nitrique peut être aussi utilisé [53]. L'acide doit satisfaire à deux exigences. Il doit avoir un anion non complexé avec de l'aluminium pour produire l'effet de charge requis à faibles concentrations ; au moins 0,03 mole d'acide par mole d'hydroxyde est nécessaire [54].

L'effet de dispersion est obtenu par deux facteurs. Le premier est l'adsorption des protons H^+ de l'acide à la surface. En outre, au pH naturel de 3, le traitement de peptisation avec de l'acide conduit à une dissolution partielle des particules de boehmite. En conséquence, de grandes quantités de cations polymériques Al_{13} sont adsorbées à la surface des particules offrant une force de répulsion plus élevée [55]. Les deux effets changent la charge de surface des particules et créent des forces de répulsion qui sont responsables des phénomènes de dispersion. Après séchage et désagglomération, la poudre est prête pour une utilisation commerciale. Elle est dispersable dans l'eau à température ambiante.

Disperal 20 est le nom commercial de cette poudre de boehmite fournie par SASOL Germany GmbH. La composition chimique donnée par le fournisseur est la suivante (tab.1.6.1.1.) [56]:

| DISPERAL 20 | | | |
|--------------------|--------------------------------|-----------|-------------|
| | AlO(OH) | [% masse] | 77 |
| Impuretés | Na ₂ O | [% masse] | 0,002 |
| | C | [% masse] | 0,25 |
| | SiO ₂ | [% masse] | 0,01-0,015 |
| | Fe ₂ O ₃ | [% masse] | 0,005-0,015 |
| | TiO ₂ | [% masse] | 0,01-0,15 |

Tableau 1.6.1.1. Disperal 20 composition chimique selon SASOL

Cette poudre de boehmite, qui est de taille nanométrique dans sa phase dispersée, présente

une combinaison unique de pureté, d'uniformité et de dispersion ce qui en fait un excellent matériau pour des applications colloïdales. Traditionnellement, cette gamme de boehmites Disperal est utilisée dans des applications telles que la synthèse sol-gel céramique, la catalyse en tant que liant, les matériaux réfractaires, le contrôle de la rhéologie et dénaturation de la peinture. D'autres utilisations, plus récemment mises au point pour ces poudres de boehmite, comprennent le revêtement de surface ainsi que des additifs polymères.

Les mesures BET (Annexe 2) sont effectuées sous azote après un dégazage de la poudre à 50°C pendant 24h. La surface spécifique mesurée est de l'ordre de 140 m²/g, confirmant la valeur donnée par le fournisseur. Une autre mesure, effectuée avec une température de dégazage de 200°C, donne une surface spécifique de 110m²/g. La différence entre les deux résultats précédents est expliquée par le fait que la poudre de boehmite subit un changement physique à 200°C (conversion de la boehmite en alumine γ) diminuant ainsi la surface spécifique. Sa masse volumique, égale à $2,9 \pm 0,1 \text{ g.cm}^{-3}$, mesurée à l'aide du pycnomètre à hélium AccuPyc 1300, est proche de la valeur théorique de la boehmite qui est de $3,07 \text{ g.cm}^{-3}$. La figure 1.6.1.4, obtenue par microscopie électronique à transmission, montre la forme en plaquette des cristallites élémentaires dont la taille moyenne est d'environ 20 nm.

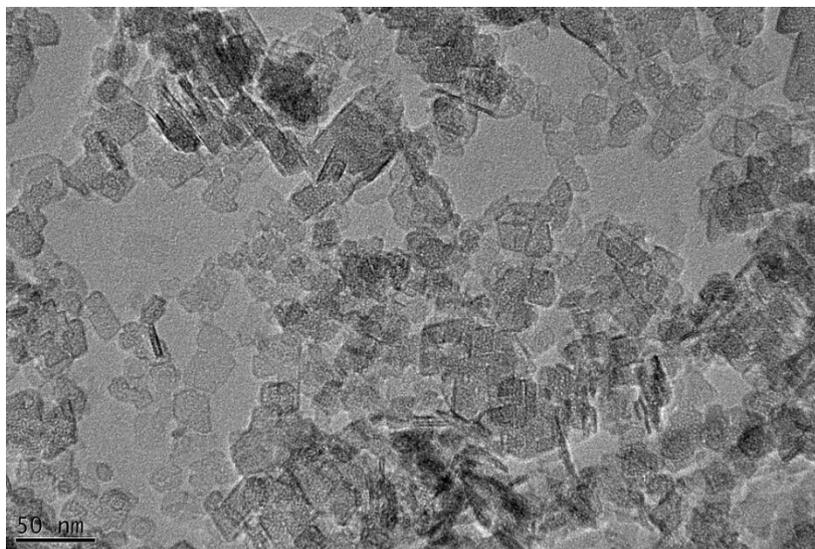
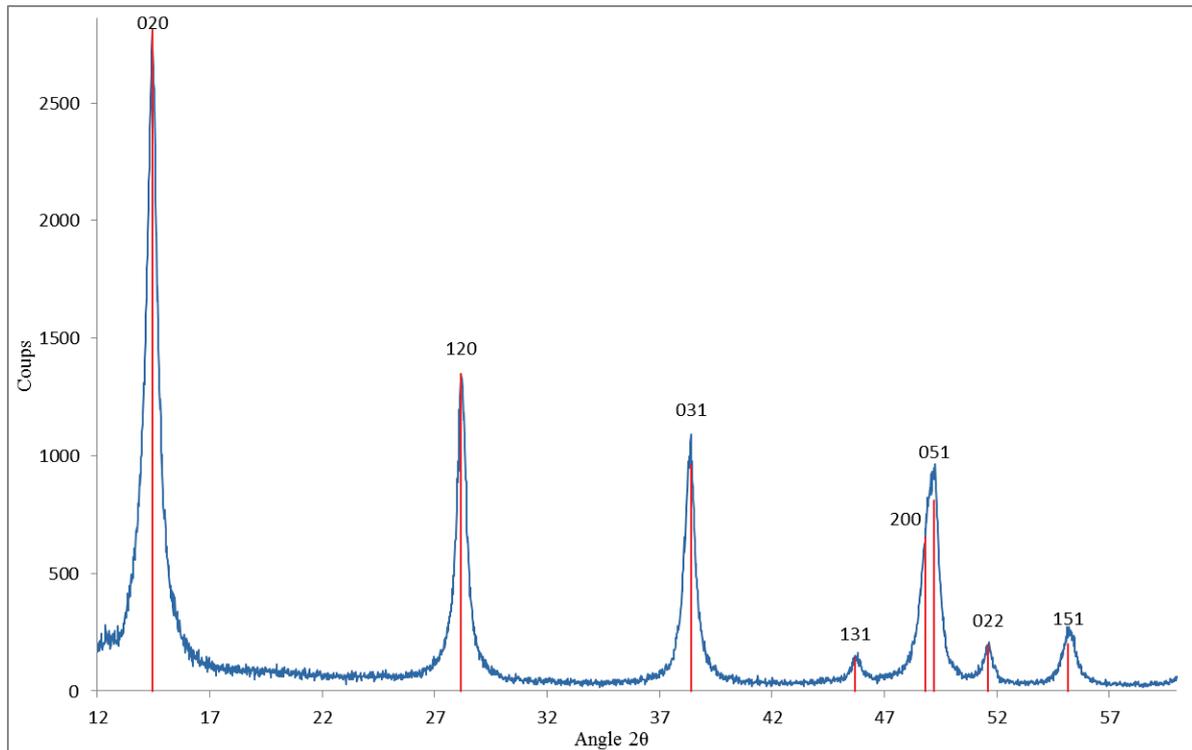


Figure 1.6.1.4 : Micrographie MET de la poudre de boehmite.

Une population d'agrégats de taille proche de 150 nm est observée par granulométrie laser (Nanosizer Malvern).

Le diagramme de diffraction des rayons X (figure 1.6.1.5) correspond à celui de l'hydroxyde d'aluminium.



04-010-5683 (I) - Boehmite - AlO(OH) - Y: 27.91 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 2.87350 - b 12.23440 - c 3.70070 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000

Figure 1.6.1.5. Diffractogramme de la poudre de boehmite ($K_{\alpha}Cu=0.154 \text{ nm}$)

La méthode de Williamson et Hall est utilisée pour déterminer la taille de cristallite de la boehmite. Cette méthode convient aux profils de raies lorentziens. L'élargissement des profils de raies dû au matériau est calculé de la façon suivante :

$$\beta_{\text{vrai}}^* = 1/\varepsilon + \eta d^* \quad \text{Equation 1.18}$$

avec $\beta^* = \beta \cos\theta / \lambda$

$$d^* = 2 \sin\theta / \lambda$$

$$\beta_{\text{vrai}} = \beta_{\text{exp}} - \beta_{\text{inst}}$$

et β : largeur intégrale

ε : paramètre lié à la taille

η : paramètre lié aux contraintes

La taille de cristallite est alors déduite en traçant un diagramme de Williamson et Hall et en calculant l'ordonnée à l'origine. La taille de cristallite est de $4/3 \varepsilon$.

| β_{exp} | β_{inst} | β_{vrai} | d^* | β_{vrai}^* |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|-------|-------------------------|
| 0,094 | 0,004 | 0,089 | 0,486 | 0,087 |
| 0,103 | 0,005 | 0,098 | 0,656 | 0,093 |
| 0,104 | 0,005 | 0,099 | 0,776 | 0,091 |
| 0,130 | 0,006 | 0,124 | 0,826 | 0,113 |
| 0,129 | 0,006 | 0,123 | 0,926 | 0,109 |
| 0,124 | 0,006 | 0,118 | 1,006 | 0,102 |
| 0,095 | 0,005 | 0,091 | 1,060 | 0,077 |
| 0,133 | 0,006 | 0,127 | 1,101 | 0,106 |
| 0,133 | 0,006 | 0,127 | 1,113 | 0,106 |
| 0,135 | 0,006 | 0,128 | 1,175 | 0,104 |
| 0,098 | 0,005 | 0,093 | 1,259 | 0,073 |
| 0,124 | 0,006 | 0,119 | 1,307 | 0,090 |
| 0,164 | 0,008 | 0,156 | 1,326 | 0,117 |
| 0,110 | 0,005 | 0,104 | 1,381 | 0,076 |
| 0,183 | 0,009 | 0,174 | 1,474 | 0,118 |
| 0,178 | 0,008 | 0,170 | 1,499 | 0,113 |
| 0,141 | 0,007 | 0,135 | 1,512 | 0,088 |

Tableau 1.6.1.2. Calcul de la taille de cristallite

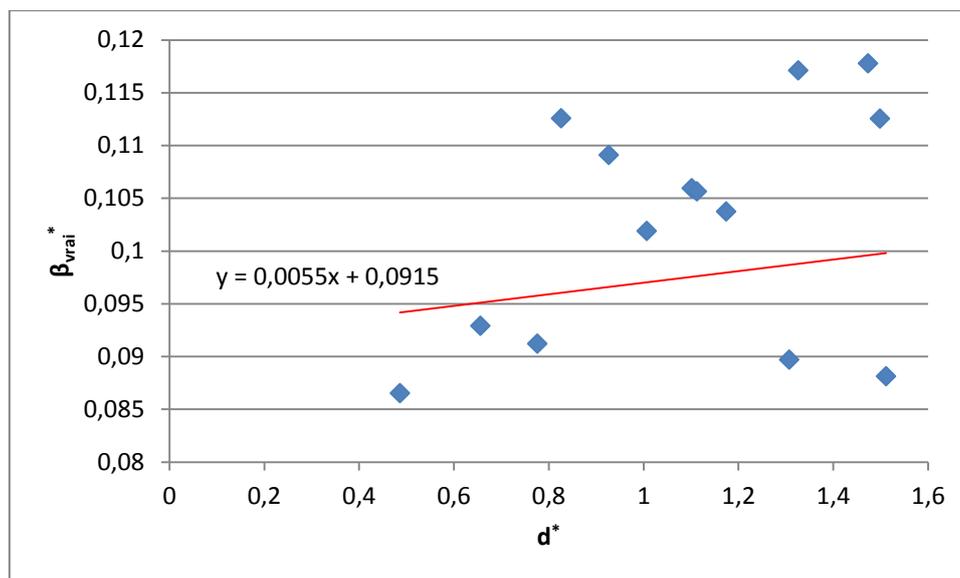


Figure 1.6.1.6. Diagramme de Williamson et Hall

Le paramètre lié à la taille ϵ est donc : $1/0,0915 = 10,92$. La taille des cristallites est de $4/3$ de ϵ soit $14,5 \pm 1$ nm.

I.6.2. Propriétés électrocinétiques

Pour l'élaboration des céramiques, qui nécessite l'utilisation de taux de matière sèche élevés, les résultats donnés par la méthode d'acoustophorèse sont plus précis qu'une méthode d'analyses optiques. En effet plus une suspension est concentrée et plus elle est opaque. Cette opacité est très mal gérée par les appareils de mesures basées sur des méthodes d'analyses optiques. Pour des suspensions concentrées à plus de 0.5%, les mesures utilisant ces appareils sont souvent faussées. Pour cette raison, les mesures suivantes sont effectuées à l'aide d'un Acoustosizer (Annexe Acoustophoromètre)

Pour réaliser les mesures, l'acide nitrique HNO_3 et la soude NaOH à 1 mol.L^{-1} ont été utilisés pour faire varier le pH et la force ionique est fixée avec du nitrate de sodium à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Une suspension aqueuse de boehmite de teneur égale à 3% en volume présente un pH naturel acide de 3,5 et une faible conductivité ionique de l'ordre de $150 \mu\text{S.cm}^{-1}$.

La figure 1.6.2.1 présente la variation de potentiel zêta en fonction du pH ; le point isoélectrique IEP est mesuré vers un pH de 8.7.

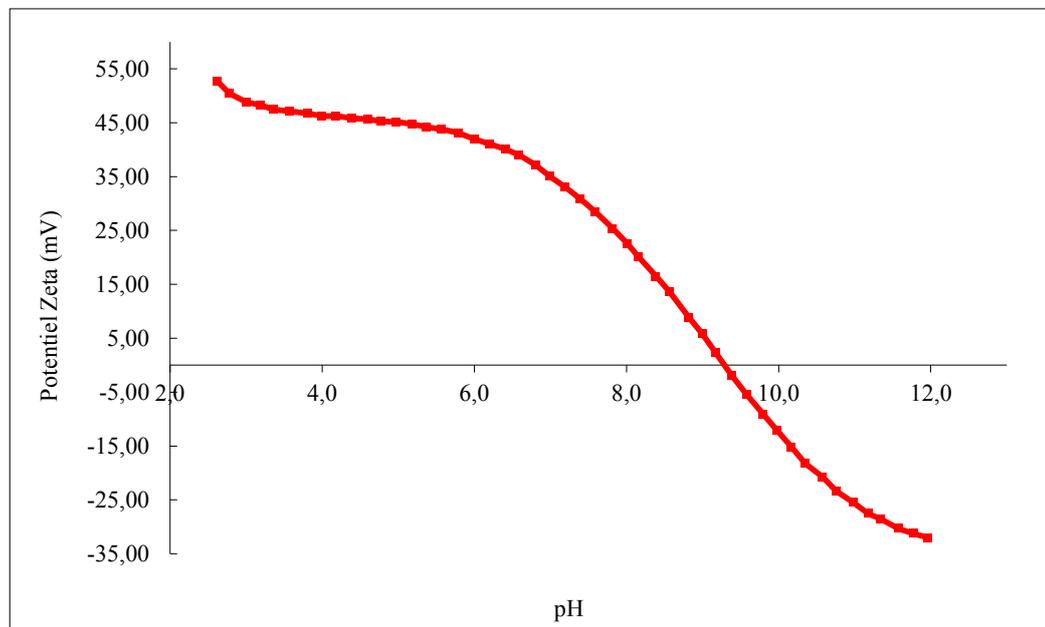
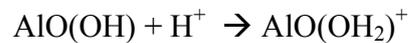


Figure 1.6.2.1 : Potentiel zêta en fonction du pH d'une suspension de boehmite à 3% vol.

D'autre part, une étude faite par Kosmulski [57] regroupant les différentes valeurs de point isoélectrique pour différents matériaux, montre que l'IEP de la boehmite se trouve, en général, dans l'intervalle de pH (8-9,5).

La valeur du potentiel zêta mesurée indique l'intensité des forces répulsives qui opère entre les grains et permet la stabilité à long terme du produit. Un potentiel zêta supérieur à 20 mV doit conduire à la dispersion de la suspension. La poudre commerciale présente un potentiel zêta de 52 mV à pH naturel (2.6). En ajoutant de la base NaOH, le potentiel diminue progressivement pour atteindre une valeur négative de -20 mV à pH 10 en passant par un point isoélectrique à pH 8,7.

En milieu acide, les groupements (OH) sur la surface des particules se protonent en adsorbant des protons H^+ de la solution selon la réaction suivante :



A l'issue de cette protonation, les particules colloïdales acquièrent une charge superficielle positive, ce qui explique les potentiels zêta positifs mesurés au pH naturel. De plus, si le milieu est acidifié, les particules peuvent davantage se dissoudre en générant des ions Al^{3+} selon la réaction : $H_2O + AlO(OH) \rightarrow Al^{3+} + 3(OH)^-$

Il y a ainsi possibilité d'augmenter la charge positive à la surface des grains. Les particules de boehmite se dissolvent totalement si le pH du sol est inférieur à 2,7.

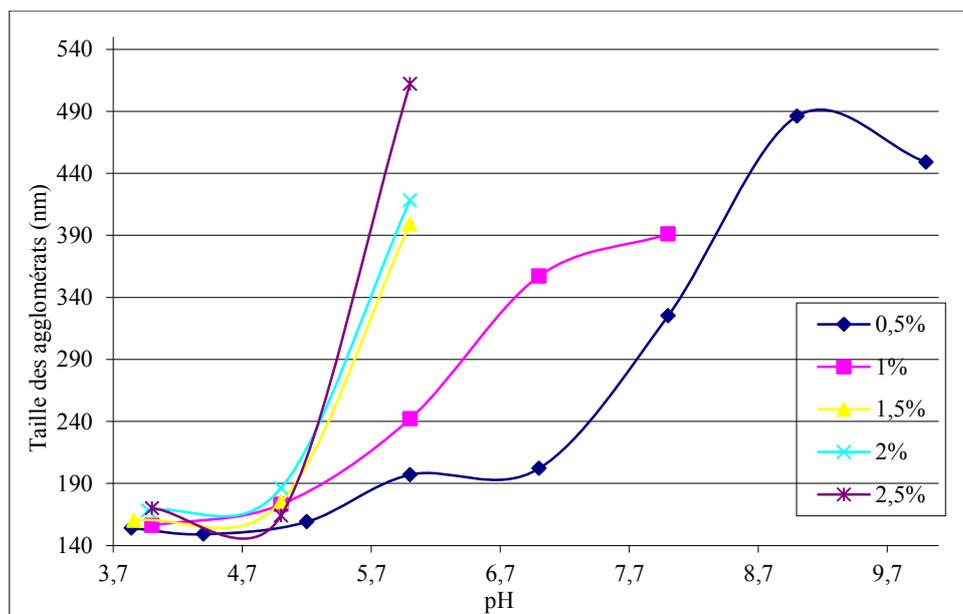


Figure 1.6.2.2 : Evolution de la taille en fonction du pH selon différentes concentrations de boehmite.

La figure 1.6.2.2 montre l'évolution en fonction du pH de la taille (Annexe granulométrie) des agglomérats d'une suspension de boehmite selon différentes concentrations.

Pour des faibles concentrations (<1%), lorsque le pH est compris entre 3,5 et 6, la suspension se trouve dans un état dispersé et présente un diamètre des grains allant de 150 nm à 190 nm. Au-delà de pH 6, les tailles moyennes des agglomérats peuvent quadrupler. Plus le système est aggloméré, plus il sédimente rapidement. Dans ces conditions, les particules n'ont pas la possibilité de s'arranger correctement pour former un empilement compact, les hauteurs de sédiments obtenues sont alors élevées. A l'inverse, lorsque la densité de charges électriques augmente, la sédimentation devient plus lente et le sédiment plus compact. A pH 3, la population de particules de taille égale à 140 nm sédimente très lentement ; même après plusieurs mois, aucune sédimentation n'est observée. La comparaison avec l'étude du comportement électrocinétique montre que le système est désaggloméré lorsque le potentiel zêta est supérieur à 30mV en valeur absolue.

Pour des concentrations élevées (> 1,5%), les courbes de tailles s'interrompent brutalement à pH 6 en raison d'une gélification de la suspension rendant impossible les mesures.

I.6.3. Propriétés rhéologiques

Les suspensions ont été caractérisées à partir de tests de fluage lesquels permettent d'observer la réponse d'un fluide sous l'action d'une contrainte imposée et constante. L'un des avantages de cette méthode est de pouvoir évaluer le temps de mise en équilibre du système et ainsi de vérifier que chaque mesure correspond à un état stationnaire. La géométrie utilisée est de type cône-plan. Le cône présente un diamètre de 60 mm et un angle de 2 degrés. Pour cette géométrie, une mesure de fluage consiste à imposer un couple de torsion connu et à mesurer la vitesse de rotation du cône correspondante. Le couple et la vitesse de rotation peuvent alors être reliés à la contrainte appliquée et au taux de cisaillement du fluide par les relations suivantes :

$$\sigma = \frac{3}{2\pi R^3} \Gamma \quad \text{et} \quad \dot{\gamma} = \frac{\dot{\theta}}{\phi}$$

où σ (Pa) et γ (s^{-1}) représentent respectivement la contrainte appliquée et le taux de cisaillement du fluide, Γ ($\mu N.m$) et θ ($Rad.s^{-1}$) le couple imposé et la vitesse de rotation du cône. R (mm) et ϕ (degrés) correspondent au rayon et à l'angle du cône.

Le rhéomètre (TA Instrument ARG2) et le protocole de mesure sont détaillés dans l'annexe Rhéologie.

1.6.3.1. Etude des propriétés en fonction du pH

Les suspensions de boehmite de faible concentration ont un comportement newtonien en-deçà de pH 4 (figure 1.6.3.1.1). L'augmentation de la viscosité correspond aux observations précédentes lors des études de tailles et des études électrocinétiques, elle correspond à la formation de gel dans la suspension. Au-delà de pH 6, les mesures deviennent aberrantes.

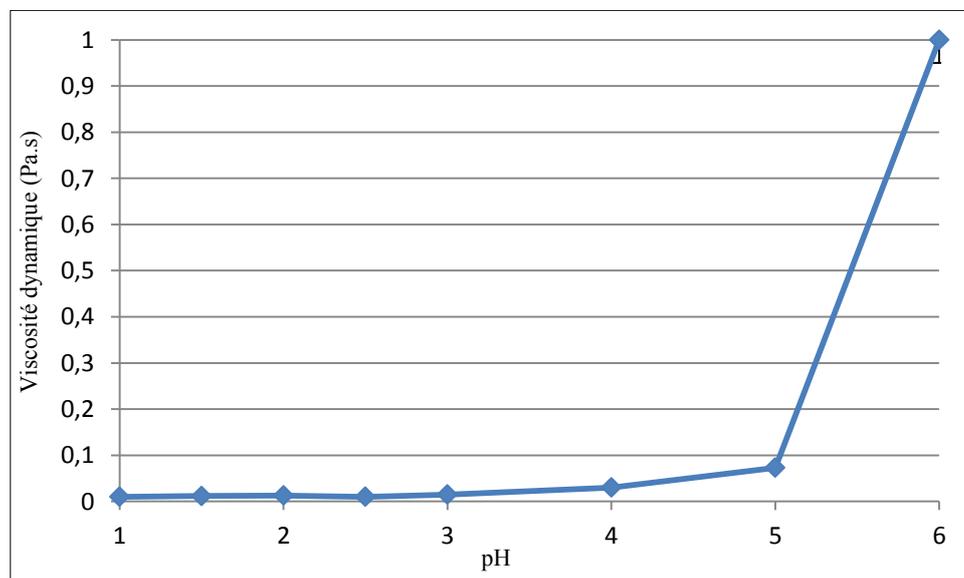


Fig.1.6.3.1.1 Viscosité d'une suspension concentrée à 1%vol en fonction du pH.

1.6.3.2. Etude des propriétés en fonction de la concentration et détermination de la concentration maximale

La quantité maximale de poudre pouvant être incorporée en milieu aqueux sans aucun ajout de dispersant ou modification de surface est de 18 % vol. Pour cette concentration, il y a formation d'un gel de boehmite en quelques minutes (figure 1.6.3.2.1).

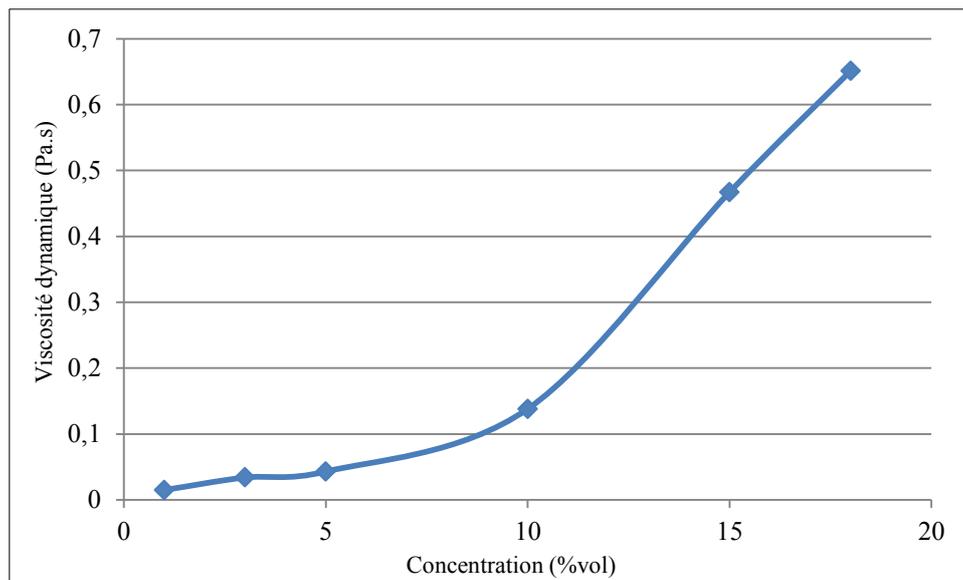


Fig.1.6.3.2.1 Viscosité en fonction de la concentration à pH 3.

1.6.3.3. Etude des propriétés en fonction du temps

Dans un procédé de mise en forme et dans les processus de modification de surface, l'objectif est de pouvoir manipuler la suspension avant qu'elle ne commence à se structurer. Les propriétés rhéologiques de suspensions contenant 5 %vol, 10 %vol et 15 %vol de boehmite ont été étudiées en fonction du temps (Figure 1.3.3.3.1). La viscosité augmente progressivement jusqu'à atteindre une valeur seuil au-delà de laquelle la suspension ne coule plus. Il y a alors formation d'un gel.

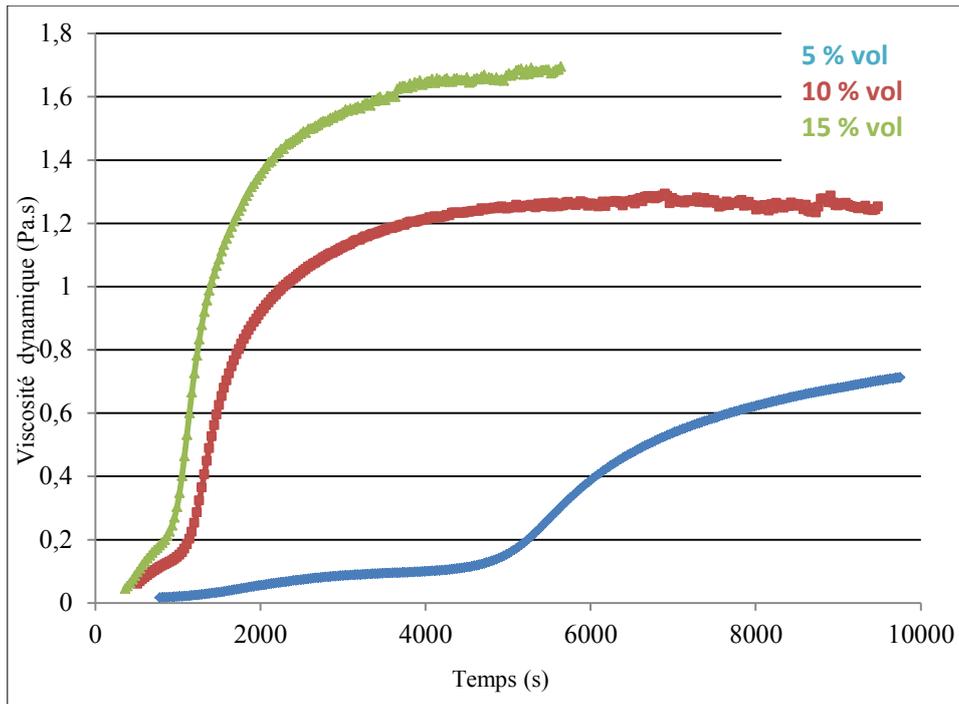


Fig.1.6.3.3.1 Viscosité en fonction du temps à pH 3.

La formation du gel, pour les faibles concentrations, n'est visible qu'après plusieurs heures. Cependant entre 10% et 15%, un réseau tridimensionnel commence à être visible après seulement une vingtaine de minutes. Pour ces concentrations, l'écoulement devient très difficile après 40 minutes et, au-delà de 15 %, après 25 minutes.

1.6.3.4. Formation du gel

Pour former un gel de boehmite, trois opérations peuvent être effectuées :

- Augmenter le pH d'une suspension faiblement concentrée (>1%).
- Augmenter la concentration d'une suspension (>18%).
- Laisser la suspension d'une concentration > 5 % au repos pendant une longue durée. Plus la concentration des suspensions est élevée, plus les particules entrent en contact les unes avec les autres diminuant ainsi les temps de gélification.

I.7 Essais de dispersion

Différents tests ont été entrepris pour favoriser la dispersion et augmenter la teneur maximale en solide en vue de mettre en forme la nanopoudre par des techniques classiques.

I.7.1 Ajout de nano-filaments d'Alumine

Des nano-filaments sont utilisés comme additifs, ces filaments peuvent être considérés comme des polymères inorganiques (Fig.1.7.1.1). La suspension est fournie par la société Nissan Chemical [70].



Figure 1.7.1.1 Cliché MEB des nanofilaments d'Alumine[70]

Les filaments sont ajoutés progressivement et dispersés par l'effet d'ultra-sons dans la suspension de boehmite de concentrations variables. Le potentiel zêta à pH 3 est alors mesuré et présenté sur la figure 1.7.1.2. Le potentiel zêta diminue faiblement jusqu'à atteindre un palier à 2% massique de filaments par rapport à la boehmite. Bien que la diminution ne soit observée qu'avec de faibles quantités de nanofilaments, les potentiels zêtas ne sont pas réellement influencés par ceux-ci.

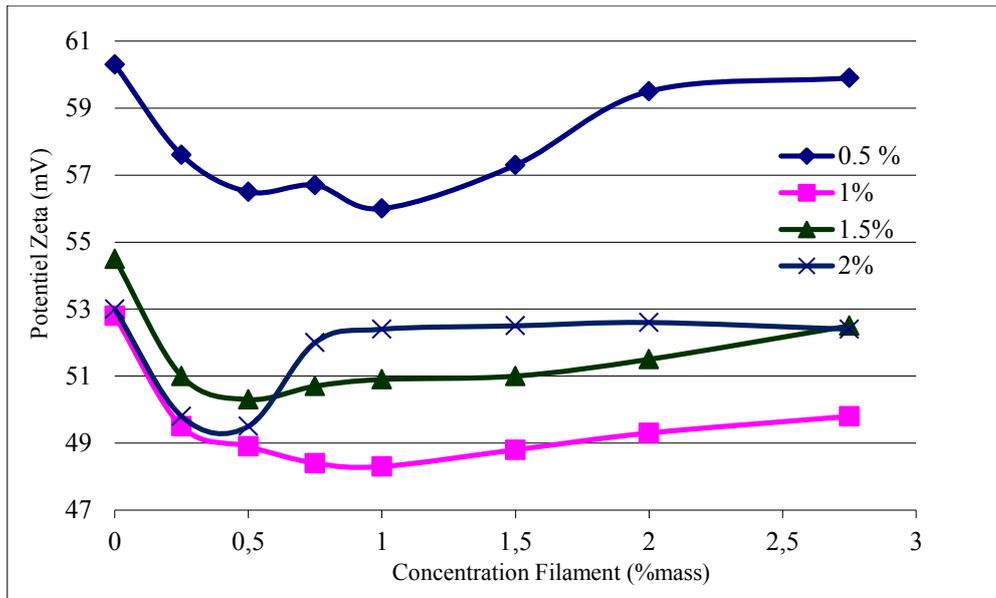


Figure 1.7.1.2 Potentiels zêtas de suspension de boehmite à différentes concentrations en fonction de l'ajout de filaments à pH 3.

Malgré une très faible influence sur le potentiel zêta, l'impact sur la taille des agglomérats à pH 3 est évidente (Figure 1.7.1.3). Selon la concentration, on observe une perte de 30 à 50 nm. Ce qui permet d'affirmer que les nanofilaments jouent bien leur rôle d'encombrants stériques.

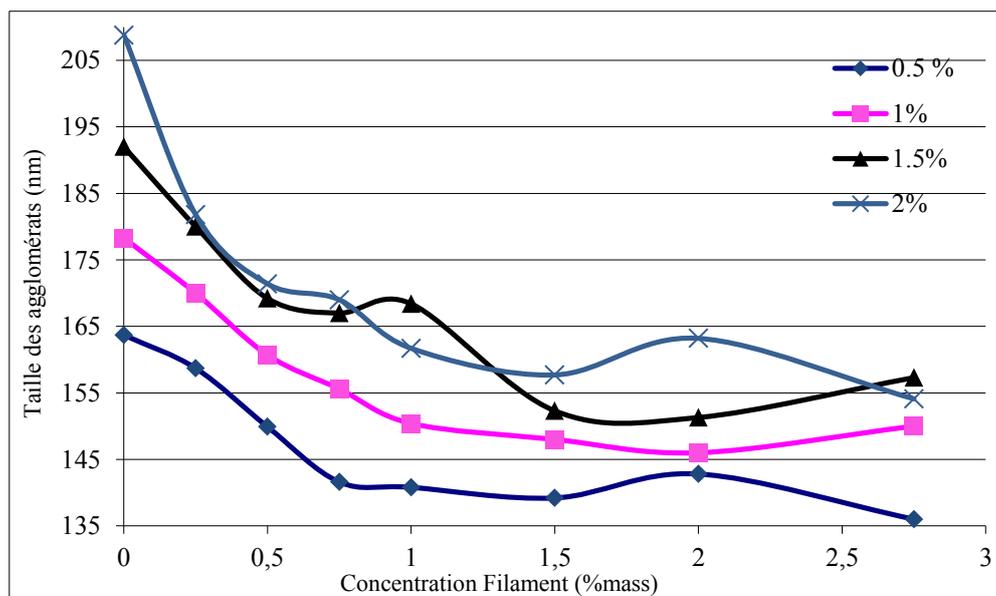


Figure 1.7.1.3 Tailles des agglomérats de suspension de boehmite à différentes concentrations en fonction de la concentration en filaments à pH 3.

La figure 1.7.1.4 montre la viscosité d'une suspension de boehmite fortement concentrée (16%) en fonction de l'ajout de filaments. Comme observé précédemment, la quantité maximale de poudre pouvant être incorporée en milieu aqueux sans aucun ajout de dispersant est de 18% vol. Pour cette concentration, il y a formation d'un gel de boehmite en quelques minutes. L'ajout de filament d'alumine AS-200 doit permettre d'augmenter cette concentration en volume de façon à obtenir un solide structuré avec une microstructure homogène. L'intérêt de cette étude a été de déterminer les propriétés d'écoulement de suspensions mixtes de boehmite et de sol d'alumine AS-200. En effet, dans un procédé de mise en forme, l'objectif est de pouvoir manipuler la suspension avant qu'elle ne commence à se structurer. Un palier de viscosité minimale est observé à environ 2% de filament. Ce palier se maintient jusqu'à 4 % puis au-delà la suspension est fortement déstabilisée avec la formation de gel.

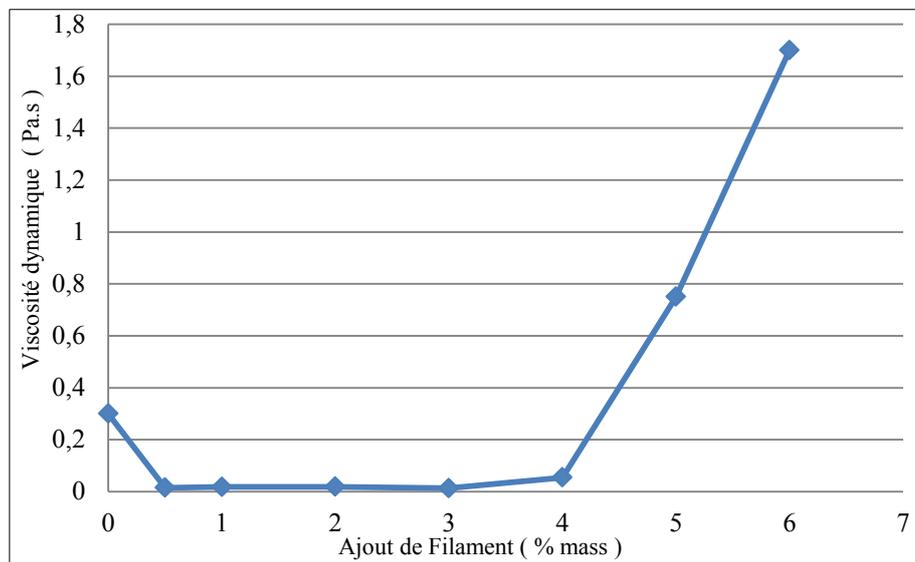


Figure 1.7.1.4 Viscosité dynamique d'une suspension de boehmite à 16% vol en fonction de l'ajout de filament

Le teneur maximum ne dépasse pas 20% en volume avec l'ajout de 2% de nanofilaments et 19% avec un l'ajout de 4%. De plus, une gélification très rapide (de l'ordre de quelques secondes) est observée après l'ajout des filaments.

Les nanofilaments ont bien un effet certain sur la taille des agrégats et augmentent sensiblement la teneur en solide maximum mais pas suffisamment pour envisager une utilisation des techniques de mise en forme classique.

I.7.2 Ajout d'un polymère organique : le chitosan

Le chitosan utilisé est fourni par l'entreprise France Chitine, c'est un polysaccharide linéaire cationique d'où sont première intérêt pour stabiliser la charge de surface de la boehmite à des valeurs positive. Il présente une distribution aléatoire de D-glucosamines et de N-acétyl-D-glucosamines. La chitine, provenant de l'exosquelette des arthropodes (crustacés) ou de l'endosquelette des céphalopodes (calamars...), permet par sa désacétylation d'obtenir le chitosan. Sa masse molaire est de 5.106 g.mol^{-1} . Le chitosan est soluble en milieu acide, son pKa est égal à 6,3.

Le chitosan est ajouté progressivement et dispersé par l'effet d'ultra-sons dans la suspension à différentes concentrations. Le potentiel zêta est alors mesuré et présenté sur la figure 1.7.2.1. Le potentiel zêta diminue clairement jusqu'à atteindre un palier avant 2% massique de chitosan. A l'opposé des nanofilaments, le chitosan a un impact sur le potentiel zêta avec une perte de plus de 10mV après 2% de filaments ajoutés sur toutes les concentrations. On peut donc supposer que le chitosan est bien adsorbé à la surface et permet d'écranter la charge de surface de la boehmite.

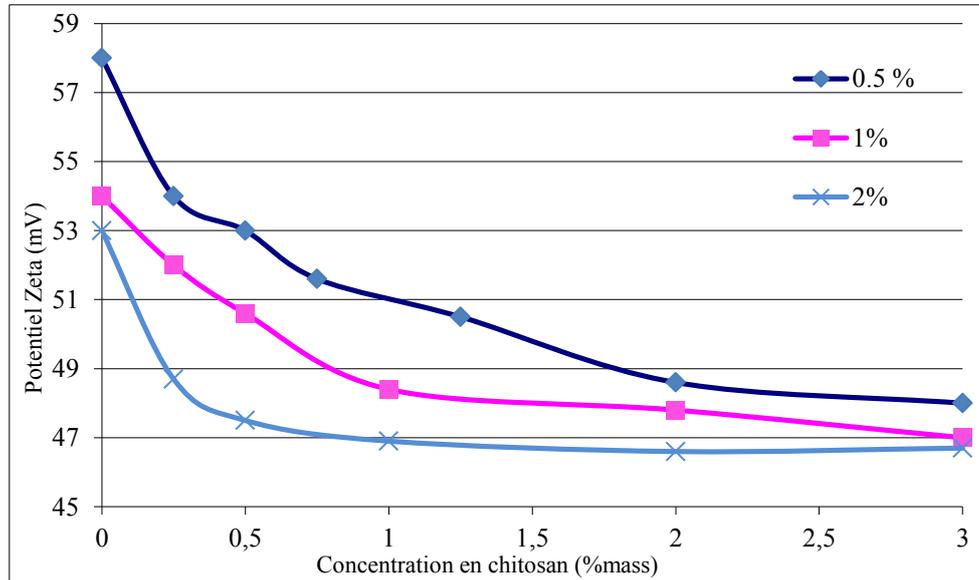


Figure 1.7.2.1 : Potentiel zêta de suspension de boehmite avec différentes concentrations après ajout de chitosan

Pour la taille des agrégats, on obtient encore une fois des résultats inverses à ceux obtenus avec l'utilisation des nanofilaments (Fig.1.7.2.2). En effet, contrairement aux nanofilaments,

qui diminuaient la taille des agrégats, le chitosan fait grandement croître les agrégats. Cette croissance est significative, un gain de plus de 150% pour les plus fortes concentrations.

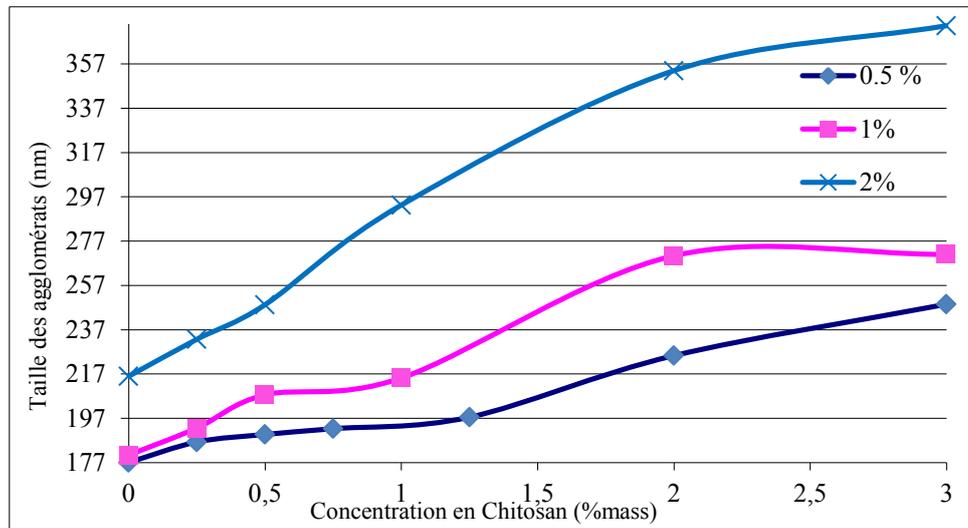


Figure 1.7.2.2 Tailles des agglomérats de différentes suspensions de boehmite en fonction de la concentration en chitosan

Contrairement à l'ajout de filaments, l'ajout de chitosan agglomère la suspension. Une gélification est observée à pH 5 et avec une teneur en solide de 12% seulement, insuffisante pour permettre une mise en forme classique.

I.7.3 Ajout d'ions Al^{3+}

Pour tenter d'augmenter la densité de charge positive à la surface de la boehmite, et en accord avec la théorie de la triple couche, des cations Al^{3+} sont ajoutés dans une suspension de boehmite (2% vol). La Figure 1.7.3.1 montre l'évolution du potentiel zêta et du pH en fonction de l'ajout de Al^{3+} . La diminution attendue est observée (voir partie bibliographique). Une diminution du pH est, elle aussi, logique à cause de l'ajout de cations dans le milieu.

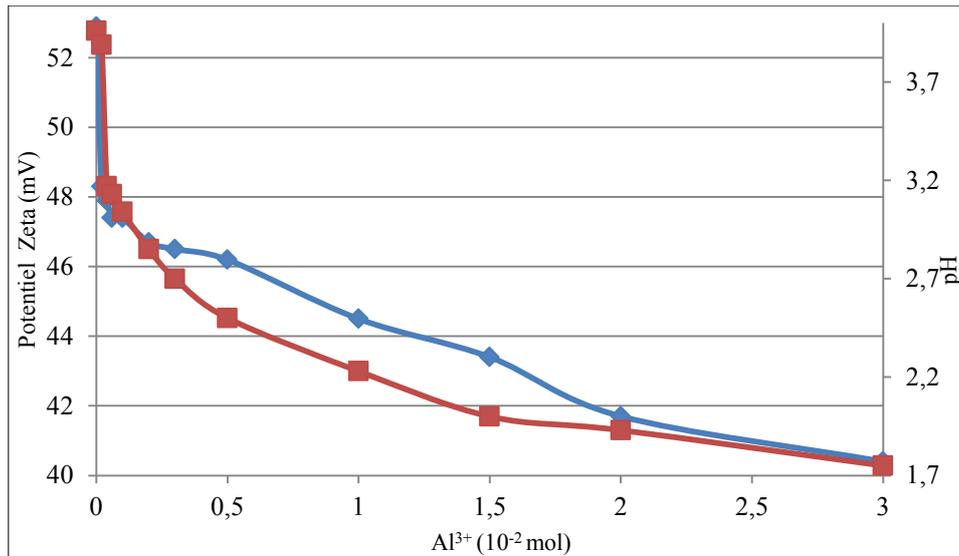


Figure 1.7.3.1 Evolution du potentiel zêta et du pH d'une suspension de boehmite à 2% vol en fonction de la concentration en ion Al^{3+}

L'acidification par l'ajout d'acide ou d'ions Al^{3+} permet l'augmentation de cette concentration jusqu'à 25%. Cependant, cette augmentation peut être accompagnée de la dissolution de la poudre de la boehmite et donc d'une dénaturation de celle-ci.

I.8. Précédentes utilisations de la boehmite

L'utilisation de la boehmite nécessite de surmonter de multiples problématiques, la gélification, la faible teneur en solide... Les techniques classiques de mise en forme ne sont donc pas applicables. Toutes ces difficultés engendrent une sous-utilisation de la boehmite. Cependant, d'autres techniques utilisant des gels telles que les techniques de synthèse sol-gel, sont très présentes pour l'usage de la boehmite [58-62]. Il existe aussi plusieurs synthèses de boehmite par voie classique conduisant à la formation de particules de différentes formes [63-64]. Malgré tout, il existe quelques études sur différentes utilisations de la boehmite et des techniques de mise en forme innovantes de la boehmite, en voici quelques exemples.

I.8.1. La boehmite comme revêtement

Un brevet britannique décrit un support chromatographique réalisé par revêtement d'un solide réfractaire particulaire de boehmite sur une base imperméable. L'enrobage est réalisé par dispersion de la matière de revêtement dans un liquide approprié à une suspension. Les noyaux sont ensuite revêtus de la suspension qui est séchée en évaporant le liquide. Le résultat est un revêtement de particules de boehmite désorientés non uniformes. Ces noyaux revêtus peuvent être utilisés comme supports chromatographiques. Kirkland et al. [65] ont décrit la préparation d'un support chromatographique par collage de couches successives de microparticules de silice à des billes de verre par moyen de films très minces de boehmite fibrillaire. Ces noyaux revêtus peuvent être utilisés comme catalyseurs chromatographiques ou supports de catalyseurs.

Ils décrivent un procédé pour préparer des particules de 5 à 200 μm recouvertes par des particules de boehmite. Une atomisation de la suspension est utilisée pour former un brouillard fin à des conditions appropriées pour produire la pulvérisation de gouttelettes d'une taille supérieure à la taille des particules de noyau. Cette étape est suivie d'un séchage, à une température allant d'environ 130 à 400°C pour évaporer le liquide. Un autre séchage est possible en utilisant une pulvérisation à froid et un séchage par lyophilisation. Une consolidation par chauffage est ensuite exécutée pendant une durée suffisante pour provoquer un frittage engendrant une diminution de 30% de la surface spécifique.

La figure 1.8.1.1 est une représentation en coupe transversale d'une particule recouverte fabriquée par le procédé précédemment cité.

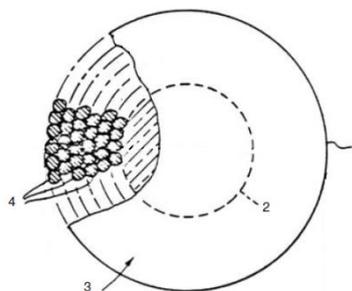


Figure 1.8.1.1 Représentation en coupe transversale d'une particule recouverte fabriquée par Kirkland [65]

La macroparticule 1 comporte un coeur 2 qui fonctionne comme un substrat. Le revêtement poreux 3 est composé de plusieurs couches de microparticules 4 qui sont dans une configuration presque régulière et très tassée.

I.8.2 La boehmite en tant que dispersant

Les travaux de Ananthakumar et al. [66] rapportent l'utilisation d'un sol de boehmite, en tant que milieu de dispersion pour le compactage de la suspension des poudres d'alumine de taille inférieure au micron. Le sol de boehmite, dans des conditions de pH contrôlés, entraîne la dispersion de manière homogène de la suspension d'alumine qui peut être alors compressée en une forme définie par l'application d'une simple pression. Le sol de boehmite sédimente à pH 6.2, agit comme dispersant et donne lieu à des teneurs en solides d'alumine-boehmite > 80 % mass. L'alumine dispersée dans le sol contenant 17,24 % vol de boehmite donne des résultats de frittage maximum. La densité maximale théorique est de 63% et le retrait de séchage maximal linéaire est < 3 %. La densité de frittage maximale obtenue dans ces travaux est d'environ 97 % à 1450 ° C. Le compactage de suspensions à haute densité, à grains fins, donne lieu à une alumine frittée ayant une taille moyenne de grains d'environ 2 µm. Le sol de boehmite nanoparticulaire se révèle être dans ces travaux un excellent dispersant compatible avec la matrice de la céramique d'alumine permettant des rendements plus élevés de teneur en solide.

I.8.3 Membrane super-hydrophobique de boehmite

Kangjian Tang et al. [67] démontrent une méthode thermique en deux phases simples pour préparer des membranes de boehmite orientée directement à partir de l'oxyde d'alumine anodique (AAO) à l'aide d'un catalyseur de cuivre (figure 1.8.3.1). Le réacteur est conçu sur la base d'un autoclave conventionnel en acier inoxydable avec intérieur en téflon. Une membrane d'AAO est accrochée au-dessus du solvant organique dans le récipient interne par l'intermédiaire d'un fil de cuivre, qui agit comme un catalyseur.

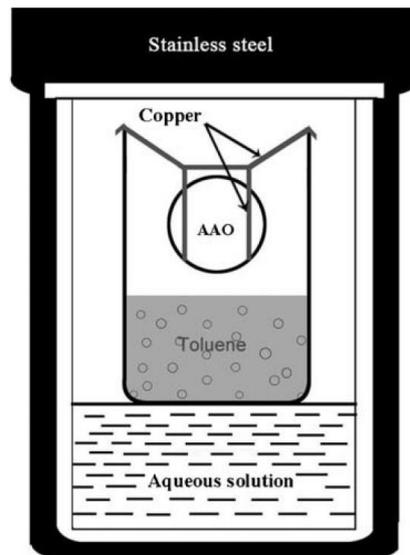


Figure 1.8.3.1. Réacteur pour la préparation des membranes de boehmite [67]

L'acidité de la phase aqueuse et le temps de réaction jouent un rôle important dans la formation des membranes de boehmite. Une couche de boehmite se forme alors à la surface de la membrane d'AAO. Une fine membrane de boehmite est obtenue avec des cristaux très denses alignés parallèlement et orientés verticalement sur le substrat. Les propriétés de mouillage de ces membranes de boehmite sont étudiées en mesurant les angles de contact à la surface de l'eau et de l'huile. Ces membranes de boehmite montrent à la fois des propriétés super-hydrophobes, avec un angle de contact de l'eau de 152.8° , et super-oléophiles avec un angle de contact atteignant 0° avec de l'heptane en moins de 0,25 s.

1.8.4 Modification de surface

Les travaux de recherche de Jinzhen Shi et al. [68] visent à améliorer la résistance à l'eau de l'encre imprimée sur du papier en incorporant de la boehmite cationiquement modifiée avec un silane dans les formulations du papier pour qu'il interagisse plus fortement avec les colorants anioniques dans les encres. La surface de la boehmite est modifiée en utilisant des sels de silane disponibles dans le commerce dans une réaction non aqueuse. Du papier, à forte concentration de pigments, est formulé à partir de la boehmite et appliqué à des substrats de papier pour évaluer la capacité relative des revêtements à conserver les couleurs imprimées.

Conclusion

La poudre de boehmite utilisée présente des cristallites de 20 nm de diamètre et développe une surface spécifique de $110 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour une masse volumique de $3,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Une population d'agrégats est observable, le diamètre moyen associé est 150 nm. Le pH naturel d'une suspension concentrée à 3% volumique est de 3,5 pour une conductivité de $150 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Le point isoélectrique de cette suspension est situé à pH 8,7.

L'étude de la formation des gels de boehmite a permis de mettre en évidence les paramètres qui gouvernent la stabilité de cette suspension colloïdale. Le pH des sols de boehmite est un paramètre à contrôler en vue de la préparation d'une suspension dispersée. La poudre commerciale de boehmite Disperal 20 est directement dispersée. La suspension ainsi obtenue est acide grâce au traitement de peptisation au cours de la synthèse de la boehmite. Les sols les mieux dispersés présentent un pH de 3 et ils se transforment en gels au-delà de pH 5 par vieillissement à température ambiante et volume constant selon la concentration.

Le temps de prise en gel dépend de la concentration en boehmite, du mode de conservation, de la surface d'étalement et de la température des suspensions. La microstructure des gels de boehmite et leur évolution dépendent étroitement des caractéristiques des particules colloïdales contenues dans les suspensions de départ.

L'organisation des particules colloïdales au sein de la suspension gélifiée dépend de leur dispersion, de leur concentration ainsi que de la cinétique de la prise en gel.

Les caractéristiques de la boehmite ne permettent pas l'utilisation de mise en forme classique. De plus tous les moyens mis en œuvre pour obtenir une suspension utilisable pour les techniques de mise en forme classique n'ont pas fonctionné. Les recherches dans la littérature montrent que son utilisation implique une innovation dans les procédés ou un détournement des techniques classiques. Les travaux présentés dans le chapitre suivant sont inspirés des études sur les modifications de surface par les silanes.