

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université « Abbas Laghrour » - Khenchela

Institut des Sciences et Technologies



Département des Sciences de la Matière

N°:

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de Mastère (LMD)

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Session : 2021/2022.

Intitulé :

Effet de carbone, oxygène sur la gibbsite et ses alumines de transition

Présentés par :

Dirigé par : Dr. MALKI.A

- AISSAOUI Abde lhak
- TELLIA Hichem

Membres de jury :

- | | | |
|-----------------------|------------|-------------------------------------|
| - Pr. Aichi mouhammed | Présidente | Université Abbas LAGHROUR-Khenchela |
| - Pr. Allouche fatima | Reportrice | Université Abbas LAGHROUR-Khenchela |

Présenté le : 26/06/2022



Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier ALLAH, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

Nous tenons à remercier notre encadreur Dr : MALKI ASMA, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion. Nous voulons vraiment vous remercier car nous avons eu beaucoup de chance de vous avoir comme directrice de mémoire.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans les poursuites de nos études.

Nous adressons nos plus sincères remerciements à nos parents, à tous proches et amis, qui nous ont toujours encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste en signe de respect et de

Reconnaissance a :

A ma tendre mère

A mon cher père

A mes frères et collègues

Aux chers professeurs

A tous mes amis sans oublier personne

Sommaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.....	1
Introduction générale.....	1
Généralité sur les hydroxydes d'aluminium et ses alumines de transitions.....	3
1. Les hydroxydes d'aluminium.....	4
2. Les différents hydroxydes d'aluminium.....	4
Bayerite.....	4
La boëhmite, γ -AlO(OH).....	5
Le diaspore, α -AlO(OH).....	6
La gibbsite, ou hydrargillite, γ -Al(OH) ₃	6
3. Traitements thermiques (Calcination) des hydroxydes d'aluminium.....	8
Calcination du précurseur.....	8
Les alumines de transition.....	11
4. Utilisations des l'alumines.....	16
5. Les applications de l'alumine.....	18
CHAPITRE.....	20
2.....	20
Etude des éléments extérieurs affectant la gibbsite et ses alumines de transitions.....	20
1. Etude des éléments proviennent de la bauxite.....	21
Introduction.....	21
Historique.....	21
Composition chimique de la bauxite.....	23
Présence du titanium dans la gibbsite et ses alumines de transitions.....	26
2. Etude des éléments proviennent du procédé Bayer.....	27
Introduction.....	27
Présence du sodium dans la gibbsite et ses alumines de transitions.....	28
3. Les éléments proviennent de la gibbsite synthétisée.....	29
Introduction.....	29
Carbone de contamination.....	31
Chapitre.....	32
3.....	32

Les techniques expérimentales utilisées.....	32
1. Les échantillons et les traitements thermiques	33
2. Caractérisation des échantillons	33
Analyse par Spectroscopie infrarouge (FTIR)	33
Analyse par spectrométrie de Photoélectrons par émission des rayons X (XPS)	37
Analyse par microscopie électronique à transmission (TEM)	42
Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	45
Chapitre.....	49
4	49
Résultats et discussions	49
1. Résultats d'analyse infra rouge (FTIR)	50
2. Résultats d'analyses XPS.....	52
.3 Résultats d'analyse MET	54
4. Résultats d'analyses MEB	58
Conclusion générale.....	60

Liste des tableaux

Tableau 1: Dénomination des alumines	4
Tableau 2: Les problèmes causés par la calcination	11
Tableau 3: Composition chimique de la bauxite	24
Tableau 4: le pourcentage de carbone est proportionnel avec la taille des cristallites (Gibbsite ; Boehmite ; χ -alumina ; κ -alumina ; α -alumina)	52
Tableau 5: Chemical compositions (atom %) of the alumina phases based on the high-resolution XPS analyses	53
Tableau 6: La gibbsite et ses alumines de transition en fonction de la surface spécifique et les pourcentages d'oxygène carbone.....	54

Listes des figures

Figure 1:Structure moléculaire de la gibbsite sans calcination liée avec les molécules	1
Figure 2:La bayerite	5
Figure 3:La boehmite	5
Figure 4:Le diaspore	6
Figure 5:L'hydrargillite	7
Figure 6:structure de la gibbsite	7
Figure 7:Schéma du cycle thermique de la calcination	10
Figure 8:La décomposition thermique des hydroxydes d'aluminium et les différentes alumines de transition	12
Figure 9:Réactions de formation des différentes structures métastable Al_2O_3 à partir des hydroxydes et séquences de transformations de phase vers la phase stable $\alpha-Al_2O_3$	14
Figure 10:Décomposition thermique de la gibbsite de façon générale	15
Figure 11:Les structures cristallographiques des différentes	15
Figure 12:Décomposition thermique de la gibbsite étudiée	16
Figure 13:Pièces en alumines pour différentes applications	18.19
Figure 14:Image de la bauxite	22
Figure 15:Composition typique de la bauxite	25
Figure 16:Schéma de processus global de raffinage et de fusion de bauxite	25
Figure 17:image MEB de la gibbsite avec des précipités riches en titane	26
Figure 18:Bandes d'énergies correspondantes au $Ti2p$	27
Figure 19:Procédé Bayer	28
Figure 20:Bande XPS de L'élément Na	29
Figure 21:Images MEB avec analyses X des divers éléments présents dans le composé d'hydroxyde (a), et image MEB sur les précipités riches en carbone (b).	30
Figure 22:Bandes d'énergies $C1s$.	31
Figure 23:Les différents domaines de rayonnements	34
Figure 24:Spectromètre infra rouge Perkin-Elmer	35
Figure 25:Exemple d'analyse infra-rouge	37
Figure 26:Spectromètre XPS K-alpha	40
Figure 27:Photographie de deux échantillons fixés sur un support de 10 cm et placés dans un sas d'introduction d'un système K-alpha de Thermo Fisher	41
Figure 28:Exemple de spectre à haute résolution XPS d'un (polyméthacrylate de méthyle)	41
Figure 29:principe de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission	43
Figure 30:Microscope électronique à transmission TECNAI10	43
Figure 31:Image en microscopie optique d'un film continu de carbone sur grille support en cuivre	44
Figure 32:Observation par Microscopie Electronique en Transmission du noir de fumée : a Grappes de balles de carbone interconnectées, b-Balles présentant des surfaces lisses et le cliché de diffraction électronique associé	44
Figure 33:Principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage	46
Figure 34:Microscope électronique à balayage (JEOL) 7500F	47
Figure 35:préparation des échantillons pour analyse MEB	48

Figure 36:Image d'un polymère observée par le MEB _____	48
Figure 37:Spectres FTIR de la Gibbsite et ces alumines de transitions .Spectre de la gibbsite (a), et spectre de boehmite (b) ; spectre des alumines de transitions (c) et (d) et (e) _____	50.51
Figure 38:La courbe de la température de calcination de la (Gibbsite ; Boehmite ; χ -alumina ; κ -alumina ; α -alumina) en fonction des pourcentages de carbone, _____	52
Figure 39:Image MET (A) de la gibbsite brute à 1 μm _____	54
Figure 40:Image MET (B) de la gibbsite calcinée à 300 ° _____	55
Figure 41:Image MET (C, D) de la gibbsite calcinée à 600-800 °C à 1 μm (d'alumine chi) _____	56
Figure 42:Image MET (E) de la gibbsite calcinée à 900 _____	57
Figure 43:Image MET (F, G) de la gibbsite calcinée à 600-800 °C à 1 μm (d'alumine chi) _____	57
Figure 44:Image 3D de la gibbsite de départ _____	59
Figure 45:Image 3D de la gibbsite calcinée à 1200 °C _____	59

**INTRODUCTION
GENERALE**

Introduction générale

Introduction générale :

- L'étude des matériaux ne se limite pas à la composition de base mais il est nécessaire d'étudier les sous composés interne et les facteurs externes comme la température et la pression pour mieux comprendre leurs interactions physico-chimie.
- Le problème de la compatibilité du carbone avec les matériaux céramo-métalliques est une considération fondamentale dans le développement des matériaux, leur production et l'estimation de leur état de service [1]. Ceci en particulier la gibbsite et ses alumines de transition.
- La gibbsite est un matériau céramo-métallique à une grande valeur industrielle parce qu'on le peut fabriquer comme des adsorbants, aluminium, papier caoutchouc, catalyseurs, plastiques, support de catalyseurs, et d'autre produit chimique industriels de transformation. [3].
- Il est capable de produire plusieurs alumines de transition lorsque nous soumettons à différentes températures. Selon la taille des grains :

Si les grains $< 5\mu\text{m}$ conduit au chemin d'alumine chi \rightarrow alumine kappa \rightarrow alumine Alpha.

Si non la taille des grains $> 80\mu\text{m}$ conduit au chemin de boehmite \rightarrow alumine Gamma \rightarrow alumine theta \rightarrow alumine alpha [2].

- L'interaction de la gibbsite avec l'air produit des éléments de contamination comme le carbone, dans quelques cas il dépasse 1/3 du matériau de base, ce pourcentage gênant l'étude de cette matière, au début nous n'avons pas trouvé d'explication mais si juste des impuretés.

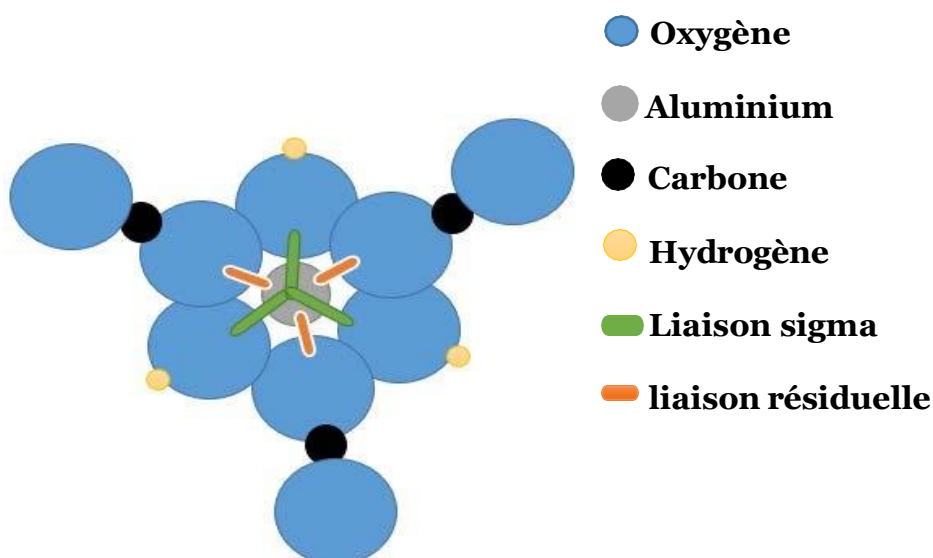


Figure 1: Structure moléculaire de la gibbsite sans calcination liée avec les molécules de CO2

Introduction générale

- Le travail de notre mémoire sera articulé comme suite :
- En une première partie, nous présentons des informations bibliographiques sur les hydroxydes d'aluminium et ses alumines de transitions, leurs étapes de transformations, leurs caractéristiques et leurs applications industrielles
- Dans une seconde partie nous étudient identifier les sources des différents éléments extérieurs qui affectent directement ou indirectement les transformations thermiques qui se produisent à la gibbsite
- Dans une troisième partie nous montrer la préparation des échantillons utilisés et en plus d'étaler les diverses techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons ((la spectroscopie infra rouge IR, la microscopie électronique à balayage MEB, la microscopie électronique de transmission MET, Analyse par spectrométrie de Photoélectrons par émission des rayons X XPS), et enfin de définir l'intérêt de chaque technique dans l'obtention de tel ou tel caractéristique.
- Dans une quatrième partie nous exposons les techniques caractérisations et d'analyses (la spectroscopie infra rouge IR, la microscopie électronique à balayage MEB, la microscopie électronique de transmission MET, Analyse par spectrométrie de Photoélectrons par émission des rayons X XPS,), puis ensuite d'exploiter les résultats obtenus.

Chapitre -1- Généralité sur les hydroxydes d'aluminium et ses alumines de transitions

CHAPITRE

1

Généralité sur les hydroxydes d'aluminium et ses alumines de transitions

Ce chapitre a pour objectifs de donner des informations bibliographiques sur les hydroxydes d'aluminium et ses alumines de transitions, leurs étapes de transformations, leurs caractéristiques et leurs applications industrielles

Chapitre -1- Généralité sur les hydroxydes d'aluminium et ses alumines de transitions

1. Les hydroxydes d'aluminium :

Il existe deux types des hydroxydes d'aluminiums : les trihydroxydes $Al(OH)_3$ et les oxyhydroxydes $AlOOH$, chacun existant sous plusieurs formes cristallographiques.

Les voies de synthèse des hydrates sont nombreuses, allant de l'hydrargillite issue du procédé Bayer au gel amorphe précipité.

Les formes cristallographiques les plus courantes de l'hydroxyde d'aluminiums ont :

Tableau 1: Dénomination des alumines

Dénomination minéralogique	Composition chimique	Dénomination cristallographique
Bayérite	Trihydroxyde d'aluminium	$\alpha - Al(OH)_3$
Nordstrandite	Trihydroxyde d'aluminium	$\beta - Al(OH)_3$
Gibbsite ou Hydrargillite	Trihydroxyde d'aluminium	$\gamma - Al(OH)_3$
Diaspore	Oxyhydroxyde d'aluminium	$\alpha - AlOOH$
Boehmite	Oxyhydroxyde d'aluminium	$\gamma - AlOOH$
Corindon	Oxyde d'aluminium	$\alpha - Al_2O_3$

2. Les différents hydroxydes d'aluminium :

Bayerite :

La bayerite est rarement rencontrée à l'état naturel Fig. (2) La première mise en évidence de bayerite naturelle, confirmée par la diffraction des rayons X, date de 1963 Au laboratoire, elle peut être fabriquée en hydrolysant un alcoolate d'aluminium à une température inférieure à 40 C°. La bayerite produite industriellement est destinée à la préparation de catalyseurs ou à d'autres applications qui nécessitent un trihydroxyde d'aluminium de très haute pureté. [1].

Chapitre -1- Généralité sur les hydroxydes d'aluminium et ses alumines de transitions



Figure 2:La bayerite [1].

La boehmite, γ -AlO(OH) :

Également monoclinique, se présente en cristaux si petits qu'ils ne sont pas identifiables au microscope polarisant.

Ce minéral est déterminé au moyen des techniques physiques de laboratoire (analyses thermiques différentielle et pondérale, rayons X, etc.).

La boehmite est très abondante dans les bauxites de karst, où elle peut être seule ou associée à la gibbsite ou à l'autre monohydrate d'alumine, soit encore aux deux (fait assez rare).

Elle est connue dans les bauxites latéritiques, où il semble qu'elle soit un minéral secondaire.



Figure 3:La boehmite [1]

Chapitre -1- Généralité sur les hydroxydes d'aluminium et ses alumines de transitions

Le diaspore, $\alpha\text{-AlO(OH)}$:

Cristallise dans le système orthorhombique ; la taille des cristaux est intermédiaire entre celle des cristaux de gibbsite et de boëhmite (de 2 à 3 microns en moyenne, de 40 à 100 microns au maximum). L'habitus le plus commun est celui de petites écailles finement engrenées. Le diaspore forme parfois des sortes de concrétions tubulaires. Dans les bauxites karstiques, le diaspore est souvent associée à la boëhmite. Accompagné du corindon, c'est un minéral de métamorphisme des bauxites.

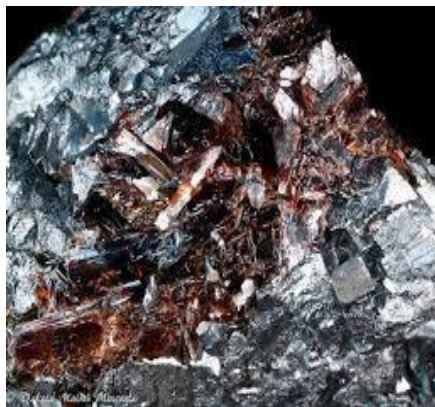


Figure 4 :Le diaspore [1]

La gibbsite, ou hydrargillite, $\gamma\text{-Al(OH)}_3$:

Cristallise dans le système monoclinique et se présente en petits cristaux (de 2 à 4 microns en moyenne ; quelquefois visibles à l'œil nu) hexagonaux, souvent maclés. Elle constitue parfois des sphérolites à cristallisation fibroradiée.

La gibbsite est fréquente dans les bauxites mésozoïques et cénozoïques et, particulièrement, dans les gîtes latéritiques où elle peut être le seul hydroxyde d'aluminium individualisé. Dans les bauxites de karst, elle est généralement associée à un autre hydroxyde d'aluminium. [2]

Chapitre -1- Généralité sur les hydroxydes d'aluminium et ses alumines de transitions



Figure 5:L'hydrargillite [1]

Définition de la gibbsite :

Synthétique la plus courante préparée à partir de la bauxite dans le procédé Bayer. C'est une poudre blanche, inodore et sans saveur, de pureté élevée (99,7 %).

Ses principales propriétés sont :

- solubilité dans les acides et bases fortes pour donner des sels .
- faible abrasivité.
- endothermicité élevée de sa décomposition thermique, entre 200 et 400 °C.
- émission abondante de vapeur d'eau lors de sa décomposition thermique.
- bonnes propriétés d'absorption des liquides aqueux et organiques.
- pouvoir absorbant du rayonnement ultra-violet (longueur d'onde < 0,4 μm)
- résistivité élevée.

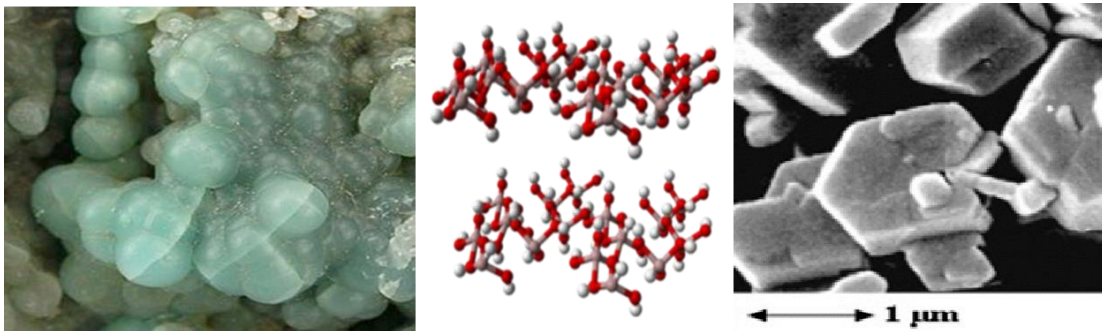


Figure 6:structure de la gibbsite

Chapitre -1- Généralité sur les hydroxydes d'aluminium et ses alumines de transitions

(A) Des grains de Gibbsites (B) Structure moléculaire (C) Image MEB

- La transformation de la gibbsite $\text{Al}_2(\text{OH})_3$, transformations liées aux changements de températures (calcinations). [3]

Les changements provoqués par les traitements thermiques sous air (entre 373 K et 1473 K) de la poudre de gibbsite non traitée et traitée thermiquement ont été étudiées par différentes techniques pour expliquer leur rôle dans les transformations conduisant à la formation des alumines de transition et, finalement, à l'alumine alpha.

3. Traitements thermiques (Calcination) des hydroxydes d'aluminium :

Calcination du précurseur :

La calcination à des températures inférieures à 1200°C , conduit à la transformation des précurseurs, en oxydes d'aluminium. Les phases métastables obtenues à basse température (phases de transition) sont progressivement transformées lorsque la température de calcination augmente. La phase ainsi obtenue est l'unique phase stable de l'alumine : l'alumine- α . [4]

a. Définition de la calcination :

La calcination, dans son acceptation moderne du terme, est une opération consistant à chauffer intensément dans une enceinte fermée un corps inerte, afin de le décomposer ou d'obtenir des réactions chimiques

Étymologiquement, la calcination est la transformation du calcaire en chaux par chauffage dans un four à chaux (réaction de décarbonatation).

Fin XVII^e siècle, on entendait par le mot "calcination", l'action de transformer le carbonate de calcium en chaux vive par chauffage du matériau, opération qui dégage du dioxyde de carbone, mais on l'étendait aussi en général à toute opération qui consistait à traiter par le feu une substance quelconque jusqu'à ce qu'elle ait perdu les matières décomposables ou volatiles qu'elle contenait. Les anciens chimistes

Chapitre -1- Généralité sur les hydroxydes d'aluminium et ses alumines de transitions

croyaient en effet que les métaux chauffés au contact de l'air perdaient du phlogistique et redevenaient à l'état de chaux et de là donnaient également à cette opération le nom de calcination. Il sera reconnu plus tard qu'il s'agit de simples oxydations. On donnait donc à la calcination deux objets

- la production de chaux et de plâtre ;
- la séparation des substances volatiles d'une substance qu'on veut isoler, comme dans la calcination des minerais.

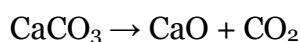
Le résidu se nommait dans les deux cas « chaux ».

De nos jours on étend souvent le sens de la calcination à la chauffe en présence d'air, c'est-à-dire d'oxygène, d'un corps afin de lui faire subir une action chimique : oxydation, réduction, etc. Cependant, lorsque les réactions chimiques avec l'air deviennent importantes, le terme grillage est plus précise.

b. Réactions chimiques et physiques :

Lors du chauffage, il se produit diverses réactions qui modifient l'échantillon :

- à 100 °C : l'eau libre se vaporise ;
- au-dessus, l'eau liée se libère (par exemple molécules d'eau liées dans le gypse, l'argile).
- vers 550 °C : sous air ou atmosphère oxydante, la matière organique brûle donnant du dioxyde de carbone (CO₂) ou du graphite (C) ;
- le carbone s'oxyde lentement pour former du dioxyde de carbone ou du monoxyde de carbone .
- les carbonates se décomposent, par exemple :



Sous air ou atmosphère oxydante, les métaux s'oxydent .

Les sels volatils se vaporisent.

c. But de calcination :

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau dont on veut maîtriser la nature cristalline et la réactivité, ce matériau étant ensuite l'élément constitutif principal ou unique de la céramique. Elle consiste à faire subir aux matériaux pulvérulents un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère

Chapitre -1- Généralité sur les hydroxydes d'aluminium et ses alumines de transitions

contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide réagissent et former la phase cristalline recherchée.

La calcination des poudres s'effectue dans un four électrique ; la durée de palier est de 4 heures. Donc on a fait une calcination à différentes températures (de 100 à 1200°C) dans un four, suivie d'une stabilisation à 800 °C pendant 2 heures pour permettre la réaction chimique puis d'une diminution de la température jusqu'à la température ambiante Fig. (6).

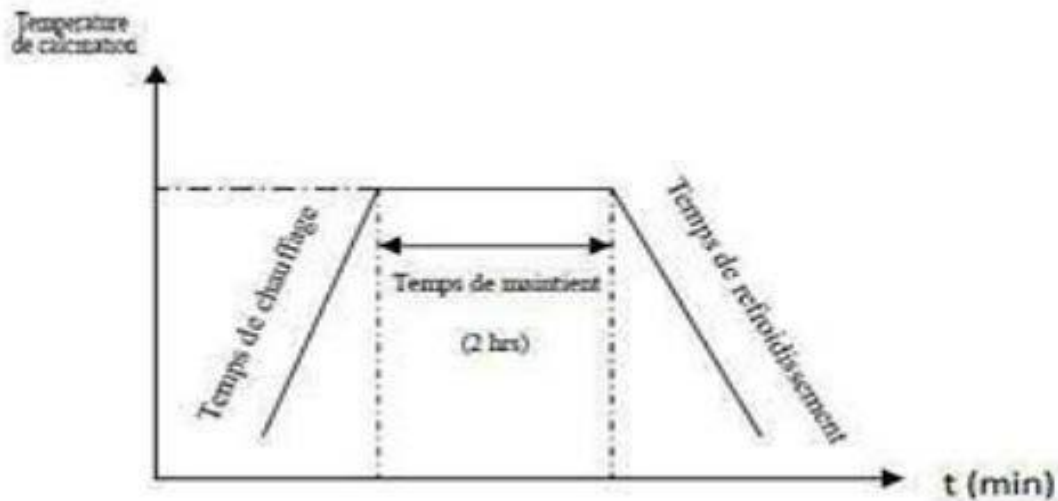


Figure 7: Schéma du cycle thermique de la calcination

d. Les problèmes de calcination :

Un certain nombre de problèmes liés à cette technique peuvent survenir, ils sont énumérés dans le (tableau 2)

Chapitre -1- Généralité sur les hydroxydes d'aluminium et ses alumines de transitions

Tableau 2: Les problèmes causés par la calcination

Problèmes possibles	Causes
Défauts d'homogénéité	Mélange mal préparé, particules de trop grande taille, mauvaise diffusion
Taille de grains trop élevée dans la chamotte	Apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec Grossissement
Nombreuses phases parasites (impuretés)	Défaut de précision des pesées, réaction incomplète (maintien en température trop bref ou température trop basse)
Mauvaise distribution des constituants	Mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace
Impuretés extrinsèques	Pollution par le broyeur où la nacelle, four pollué par des oxydes volatils (Pb, Bi, Li) etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique

Les alumines de transition :

Les alumines de transition sont également utilisées dans l'industrie comme des absorbants, des catalyseurs, des supports de catalyseurs, des revêtements et des abrasifs doux en raison de leur taille de particules fines, de grande surface et des surfaces catalytiques actives [1].

La famille des alumines de transition est constituée par toutes les alumines obtenues par décomposition thermique des hydroxydes ou oxyhydroxydes d'aluminium, à l'exception de l'alumine alpha. Chaque structure de départ donne lieu à une filiation thermique différente, des nuances complémentaires apparaissant également pour la boehmite et l'hydrargillite avec la taille des particules, et la cinétique de décomposition. Chaque structure d'hydroxyde passe par au moins deux structures de transition quand la température s'élève avant de parvenir à la structure de l'alumine alpha. Une structure basse température très désordonnée par la perte d'eau, et au moins une structure haute température mieux ordonnée. Dans la réalité, les

Chapitre -1- Généralité sur les hydroxydes d'aluminium et ses alumines de transitions

inévitables hétérogénéités granulométrique, thermique et cinétique font qu'il est impossible d'isoler des formes pures. Les principales propriétés des alumines de transition sont dues à leur texture très particulière, leur activité de surface et leur stabilité thermique. Les alumines de transition sont caractérisées par leur porosité. La décomposition thermique des hydroxydes s'effectue sans modification des dimensions des particules, mais avec une perte de masse importante et une densification de l'alumine, d'où l'apparition d'une porosité et d'une structure différente pour chaque hydroxyde de départ. La structure des formes de transition dépend de la température de décomposition. Au-dessous de 800°C environ, la structure découle directement de celle de l'hydroxyde de départ du fait de la faible mobilité des atomes. Au-dessus de 800°C la mobilité accrue permet un réarrangement atomique. [5]

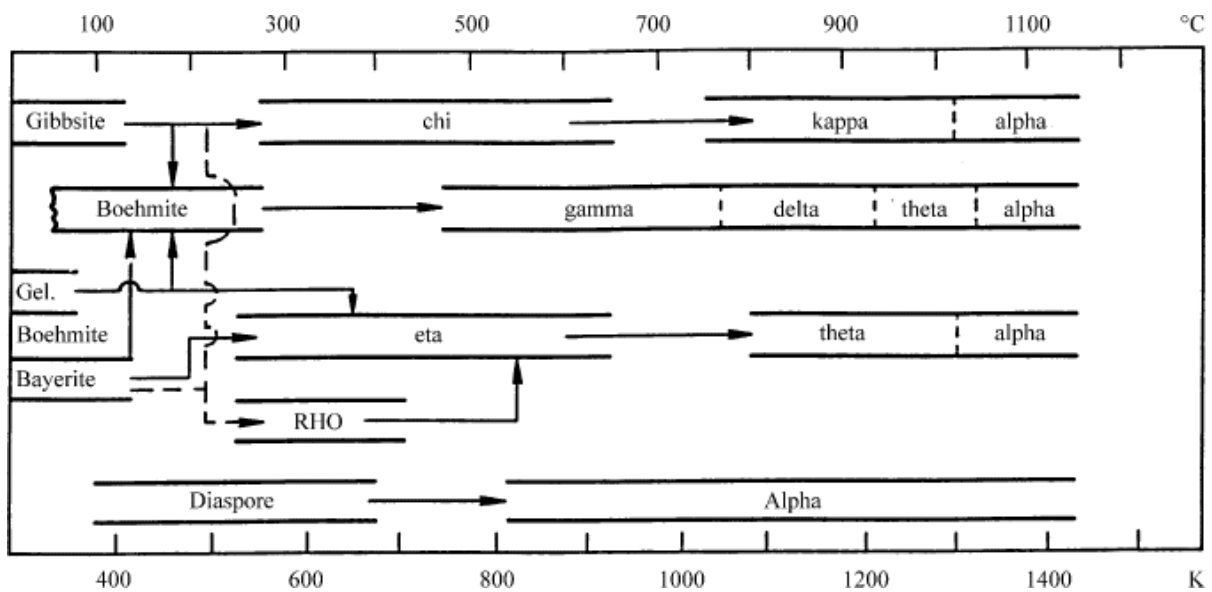


Figure 8: La décomposition thermique des hydroxydes d'aluminium et les différentes alumines de transition [5].

Dans un article paru en 1998, Lévine et Brandon font une mise au point sur le polymorphisme de l'alumine et les séquences de transition entre les différentes phases [6]. L'alumine cristallise sous différentes formes, l'une stable (α - Al_2O_3), les autres métastables (γ -, δ -, θ -, κ -, ε -, η -, χ - Al_2O_3). Elle existe aussi à l'état amorphe. Les phases métastables sont souvent considérées comme des alumines de transition (ou basse température). Les phases α , γ , δ , θ et

Chapitre -1- Généralité sur les hydroxydes d'aluminium et ses alumines de transitions

K sont observables sous forme d'alumine pure, tandis que les autres (ϵ , η , χ) ne le sont qu'en présence d'ajouts tels que ZrO_2 , des silicates et des alcalins.

La phase alpha a une structure rhomboédrique. Les ions O^{2-} forment un empilement hexagonal compact. Les cations Al^{3+} occupent $2/3$ des sites octaédriques. Cette phase est stable au-delà de $1150^\circ C$. La transformation qui aboutit à sa formation est exothermique et irréversible.

La phase gamma est de type spinelle AB_2O_4 lacunaire :

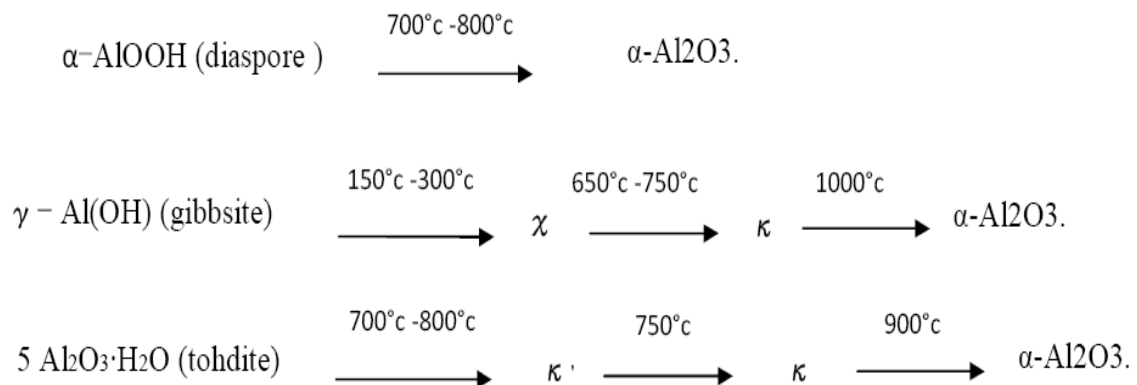
- 32 ions O^{2-} occupent tous les sites dédiés aux ions oxygènes de la structure type spinelle (empilement cubique compact),
- $21^{1/3}$ ions Al^{3+} sont répartis sur les 24 sites dédiés aux cations A et B et forment deux types de couche : sur une couche, l'ensemble des sites octaédriques est occupé tandis que sur la deuxième les ions Al^{3+} sont répartis dans les sites tétraédriques et octaédriques,
- $2^{2/3}$ lacunes sont distribuées aléatoirement sur les sites tétraédriques.

Les phases éta, delta et thêta sont aussi composées d'un sous réseau d'oxygène en empilement cubique compact, avec des distributions différentes d'une phase à l'autre des ions Al^{3+} dans les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques, qui s'ordonnent progressivement avant d'évoluer vers la phase alpha.

La phase kappa a une structure orthorhombique, avec des plans compacts d'ions O^{2-} , les ions Al^{3+} occupant des sites tétraédriques et octaédriques.

Ces phases peuvent être obtenues par déshydratation partielle des hydroxydes d'aluminium, $\gamma-Al(OH)_3$ (gibbsite) ; $\alpha-Al(OH)_3$ (bayerite) ; $\gamma-AlO(OH)$ (boehmite), $\alpha-AlO(OH)$ (diaspore), ou de l'oxyde hydraté $5Al_2O_3 \cdot H_2O$ (tohdite). La figure 9, repris de l'article de Levin et Brandon, présente ces différentes transformations et les domaines de température dans lesquels on les observe. Ce tableau résume également les séquences de transformation d'une phase métastable à l'autre, vers la phase stable α lorsque l'on augmente la température.

Chapitre -1- Généralité sur les hydroxydes d'aluminium et ses alumines de transitions



A-Forme métastables à structure hexagonale compacte

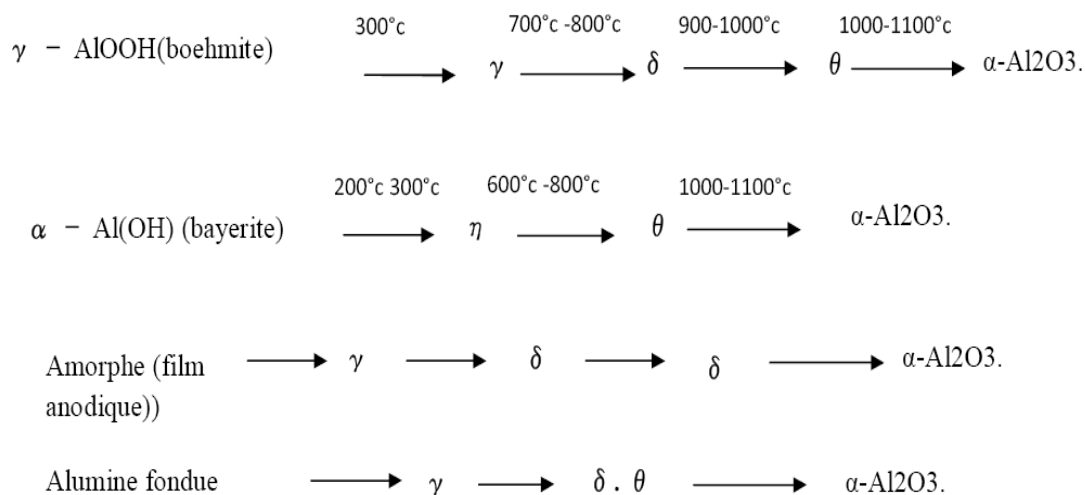


Figure 9: Réactions de formation des différentes structures métastable Al₂O₃ à partir des hydroxydes et séquences de transformations de phase vers la phase stable α-Al₂O₃. [5]

Chapitre -1- Généralité sur les hydroxydes d'aluminium et ses alumines de transitions

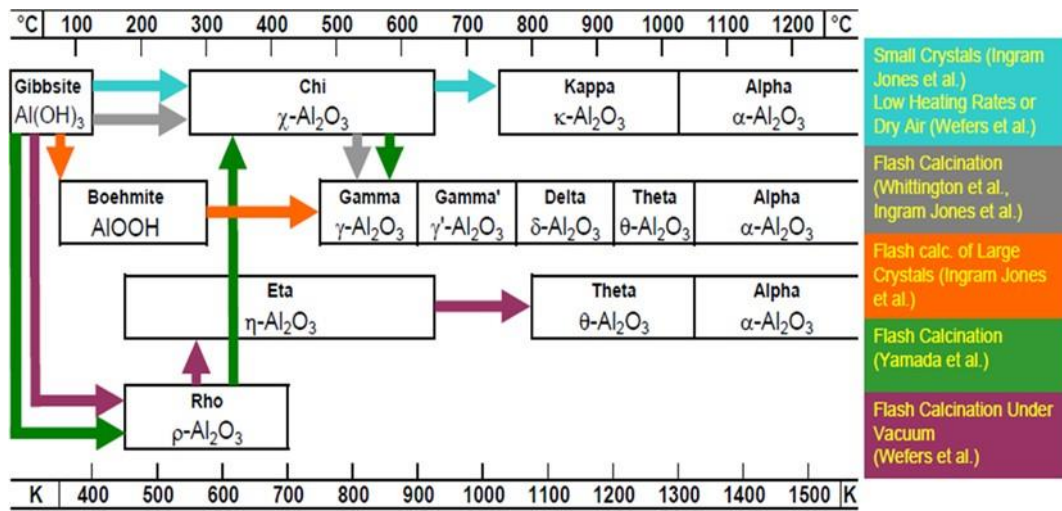


Figure 10: Décomposition thermique de la gibbsite de façon générale

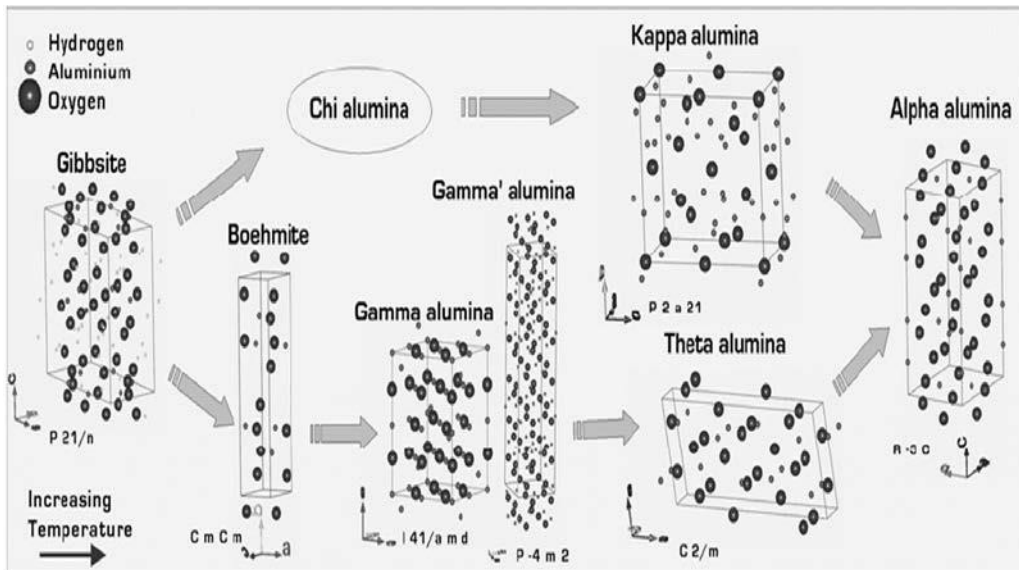


Figure 11: Les structures cristallographiques des différentes alumines

Chapitre -1- Généralité sur les hydroxydes d'aluminium et ses alumines de transitions

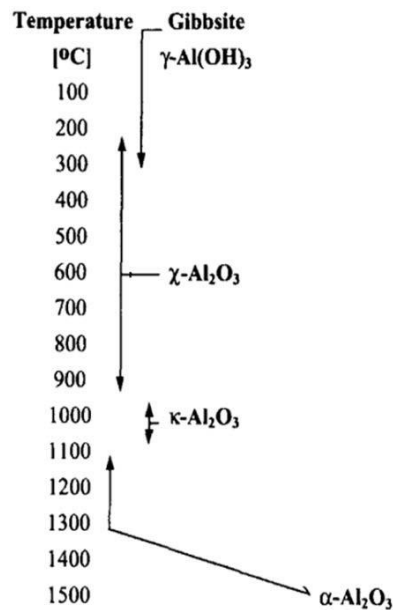


Figure 12: Décomposition thermique de la gibbsite étudiée

4. Utilisations des l'alumines :

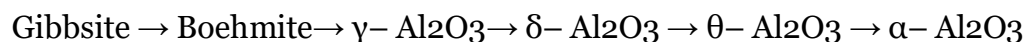
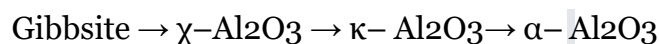
Les alumines de transition sont également utilisés dans l'industrie comme des absorbants, des catalyseurs, supports de catalyseurs, des revêtements et des abrasifs doux en raison de leur taille de particules fines, de grande surface et les surfaces catalytiques actifs.

L'alumine est utilisée pour la fabrication de matériaux céramiques à haute résistance thermique pour réfractaires, de la microélectronique et des applications structurelles en raison de sa stabilité et d'autres caractéristiques avantageuses.

Un nombre croissant de ces applications nécessitent une compréhension fondamentale des propriétés de ces composés, tels que la structure cristalline, la taille des particules, la surface spécifique, la réactivité des surfaces, coordination des groupes (AlO_4 , AlO_5 et AlO_6), la densité, la constante diélectrique, l'écart de la taille des pores et le degré d'hydratation de la surface. La Gibbsite est le précurseur de ces alumines. Un avantage important de ce que l'hydroxyde est un traitement thermique

Chapitre -1- Généralité sur les hydroxydes d'aluminium et ses alumines de transitions

spécifique peut produire toutes les alumines de transition par l'intermédiaire de deux voies :



La formation de l'alumine- α par calcination de la gibbsite comprend les étapes intermédiaires. Différentes alumines de transition sont formées et peuvent même être présentes simultanément.

Du point de vue structural, les alumines de transition sont formées par l'organisation des atomes d'aluminium dans les sites tétraédriques et octaédriques entourés par des atomes d'oxygène. Les coordinations d'unités tétraédriques (AlO_4) se retrouvent seulement dans des alumines de transition. Le nombre de sites tétraédriques ou octaédriques occupés et varie pour différents polymorphes, ce qui conduit à des différences remarquables dans leurs propriétés telles que l'empilement cristallin, la structure électronique et la constante diélectrique. L'alumine χ existe dans la gamme de température comprise entre 500 et 1043 K et à 543 K, le produit conserve encore 13% de l'eau, qui est progressivement perdue lorsque la température augmente. Entre 1143 K et 1363 K, présente ($\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3 + \chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ respectivement), et le produit final de la décomposition thermique de la gibbsite est le corindon (~1473 K) dans laquelle tous les ions Al sont en positions octaédriques (unités AlO_6) [7].

Adsorbant : ces alumines ont une grande affinité pour l'eau et les molécules organiques très polaires. L'adsorption est fortement exothermique. La capacité d'adsorption est de 10 à 15 g d'eau pour 100 g d'alumine. Elles sont régénérées par chauffage vers 200°C.

Catalyseur : grâce aux sites acides et basiques de leur surface. Elles sont employées dans le procédé Claus et la déshydratation des alcools. Le procédé Claus utilise, dans le monde, 10 000 t d'alumines.

Le catalyseur sous forme de billes d'alumine gamma et éta de 300 m²/g a une durée de vie de 1 à 5 ans [8].

Chapitre -1- Généralité sur les hydroxydes d'aluminium et ses alumines de transitions

5. Les applications de l'alumine :

L'alumine est produite principalement à partir de la bauxite (minerai naturel). On trouve de nombreuses variétés d'alumine, elles sont le plus souvent employées sous forme cristalline (type alpha), dans des puretés variant de 96 à 99.9% pour la production de produits denses ou poreux. Les caractéristiques des matériaux augmentent avec la pureté du produit. L'alumine est la céramique technique la plus utilisée pour sa dureté, ses propriétés de résistance à l'abrasion, à la corrosion, sa stabilité en température, ses propriétés électriques et notamment à haute fréquence, son inertie chimique, thermique et ses propriétés de biocompatibilité.

Applications : tubes pour lampe à vapeur de sodium, prothèses de hanche, filtres et membranes filtrantes, substrats pour l'électronique, isolants électriques, creusets, axes, roulements, joints mécaniques, composants mécaniques, pistons, paliers de pompes, garnitures mécaniques, bagues d'étanchéité, boisseaux et siège de vannes , pièces électrotechniques, pyrométrie, articles de laboratoire, pièces pour le vide , buses de soudage, substrat isolant pour diodes lasers, réflecteur / cavité diffusante pour lasers à état solide (YAG) et équipements de photothérapie (lumière pulsée), pièce de structure pour les équipements de vide poussé et/ou cryogénique, pour les installations de rayonnements nucléaires, pour les équipements travaillant à hautes températures, pièce d'usure, d'étanchéité et/ou de résistance à la corrosion, piston pour pompes, vannes et systèmes de dosages, vannes d'échantillonnage sanguin, Tubes à four, guides de fil, substrats électroniques, Instruments de laboratoire et des porte-échantillons. [5]



Chapitre -1- Généralité sur les hydroxydes d'aluminium et ses alumines de transitions



Figure 13: Pièces en alumines pour différentes applications [9]

Chapitre -2- Etude des éléments extérieurs affectant la gibbsite et ses alumines de transitions

CHAPITRE 2

Etude des éléments extérieurs affectant la gibbsite et ses alumines de transitions

Ce chapitre vise à identifier les sources des différents éléments extérieurs qui affectent directement ou indirectement les transformations thermiques qui se produisent à la gibbsite

Chapitre -2- Etude des éléments extérieurs affectant la gibbsite et ses alumines de transitions

1. Etude des éléments proviennent de la bauxite :

Introduction :

La **bauxite** est une roche blanche, rouge ou grise, caractérisée par sa forte teneur en alumine Al_2O_3 et en oxydes de fer. Cette roche constitue le principal minerai permettant la production d'aluminium et de gallium.

Elle se forme par altération continentale en climat chaud et humide. De structure variée, elle contient dans des proportions variables des hydrates d'alumine, de la kaolinite, de la silice et des oxydes de fer qui lui confèrent souvent une coloration rouge.

Ses minéraux spécifiques sont les hydrates d'alumine comme les polymorphes de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (bayérite et **gibbsite**, monocliniques) et ceux de $\text{AlO}(\text{OH})$ (diaspore et boehmite, orthorhombiques). Cette altérite n'est considérée comme minerai d'aluminium que si sa teneur en silice ne franchit pas un seuil d'environ 8%. Ce seuil est variable selon les coûts du procédé d'extraction de l'alumine, puis de la transformation de l'alumine en aluminium par électrolyse. [10]

Historique :

La bauxite est une argile rouge, riche en alumine qui tire son nom du village de "Les Baux", dans la région d'Arles, en France, l'endroit où il a été découvert en 1821 par Pierre Berthier. Roche sédimentaire ou résiduelle tendre, de couleur blanchâtre, jaunâtre ou rougeâtre. La bauxite peut être massive ou tachetée à cause de la présence de pisolithes plus ou moins ferrugineuses. Cette roche est utilisée comme minerai d'aluminium lorsque sa teneur en hydroxyde d'aluminium dépasse 40%. La bauxite est un résidu insoluble formé par météorisation profonde de la roche en place, sous un climat tropical et humide. Certaines bauxites restent en place sur leur roche mère dont elles dérivent, d'autres ont été érodées, transportées puis sédimentées en couches stratifiées qui peuvent s'indurer durant leur diagénèse. Bien que la bauxite n'est pas exploitée aux États-Unis, les États-Unis est un important

Chapitre -2- Etude des éléments extérieurs affectant la gibbsite et ses alumines de transitions

producteur d'aluminium, qui est composé principalement de bauxite importée et de l'aluminium recyclé. D'autres grands producteurs d'aluminium sont le Canada, la Chine et la Russie. L'aluminium a de nombreuses applications dans la maison et de l'industrie, et est un métal familier à presque tout le monde. La bauxite est un minerai essentiel pour notre industrie et joue un rôle très important dans notre vie. En effet, sans elle, on ne pourrait pas produire les quantités d'aluminium dont nous avons besoin. Mais la ressource n'est pas inépuisable, même si les réserves de Guinée et d'Australie sont encore importantes. Il serait intéressant d'améliorer le rendement des procédés de transformation afin de limiter le gaspillage et les déchets polluants comme les boues rouges. L'aluminium produit est rarement utilisé pur. Selon les applications auxquelles on le destine, il est allié à d'autres métaux. On distingue principalement les alliages au cuivre (A-V...), au magnésium (A-G...) et au silicium (A-S...). Il est mis sous forme de demi-produits (barres, tôles, profilés) ou d'ébauches (pièces de fonderie, pièces forgées ou matricées) que l'on utilise comme matière de départ pour la fabrication de pièces mécaniques, d'éléments de structure, etc... Que l'on utilise dans de nombreux domaines : aéronautique (pièces de fuselage), automobile (carrosserie), industrie alimentaire (feuilles d'emballage, ustensiles, boîtes),... Selon les pays, les propriétés d'application sont différentes. [11]



Figure 14:Image de la bauxite [11]

Chapitre -2- Etude des éléments extérieurs affectant la gibbsite et ses alumines de transitions

Composition chimique de la bauxite :

Il n'existe pas de définition précise ou formule chimique de la bauxite. Les différents types de bauxite se distinguent par la forme minéralogique dans lequel l'alumine est liée. Ils sont alors appelés bauxite gibbsitique, boehmitique ou diasporique. La bauxite et la gibbsite est prédominante. Il est géologiquement le plus jeune et situées dans des régions tropicales ou subtropicales, très proche de la surface du sol. Les dépôts les plus anciens en Europe (France, Grèce ...) et en Asie contiennent principalement boehmite et la diaspore. La plupart du temps ce sont des dépôts souterrains. Associés aux minéraux d'aluminium, les bauxites contiennent de nombreuses autres phases minérales super gènes :

Les Hydroxydes et oxydes de fer :

Les Hydroxydes et oxydes de fer sont les plus fréquents sont la goëthite $\alpha\text{FeO}(\text{OH})$, abondante dans les gîtes à gibbsite, et l'hématite $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ qui est le minéral ferrugineux le plus important des bauxites à diaspore et à boehmite. On connaît encore : la magnétite, Fe_3O_4 , dans les bauxites métamorphiques notamment ; la maghémite, $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, qui dérive de la magnétite par oxydation ; l'hydrohématite et l'hydrogoëthite.

Les Minéraux du titane :

Les Minéraux du titane sont représentées dans les bauxites par le rutile, l'anatase, la brookite, formes différentes de TiO_2 . On signale aussi de faibles quantités de sphène (SiO_4CaTiO) et titanomagnétite ($\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{TiO}_2$).

Les Minéraux argileux :

Les minéraux argileux contiennent l'essentiel de la silice décelée dans les analyses chimiques des bauxites ; on y trouve surtout les phyllites du groupe de la kaolinite $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, très répandus dans les gîtes à boehmite et gibbsite. Il arrive même que ce soit le minéral prédominant de ces gîtes. La dickite et la nacrite, minéraux de la famille de la kaolinite, sont exceptionnelles dans les bauxites. [12]

Chapitre -2- Etude des éléments extérieurs affectant la gibbsite et ses alumines de transitions

Tableau 3:Composition chimique de la bauxite [12]

Elément	Quantité	Compositions minéralogiques
Alumine	Al ₂ O ₃ : 35 jusqu'à 65%	Gibbsite Al(OH) ₃ Bohmite AlOOH Diaspore AlOOH Goethite substitué
Oxyde de silicium	SiO ₂ 0,5 jusqu'à 10%	Quartz Kaolinite Opale ct.
Oxyde de fer	F ₂ O ₃ 2 jusqu'à 30%	Goethite Hematite Siderite
Oxyde de Titanium	TiO ₂ 0,5 jusqu'à 8%	Anastasite Rutile
Oxyde de calcium	CaO 0 jusqu'à 55%	Calcite Dolomite Magnesite

Chapitre -2- Etude des éléments extérieurs affectant la gibbsite et ses alumines de transitions

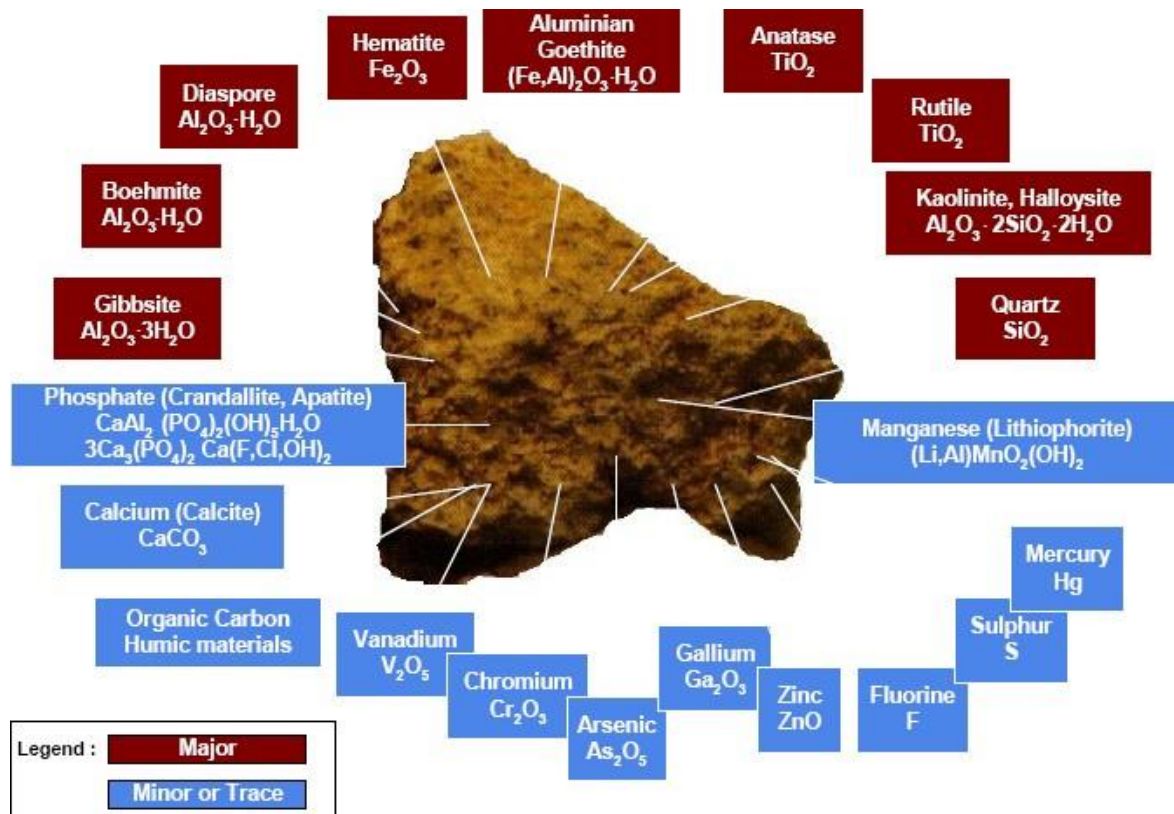


Figure 15: Composition typique de la bauxite [13]

Aujourd'hui, plus de 95% d'alumine est produit à partir de bauxite selon le procédé Bayer. La bauxite est la matière première idéale car il contient de l'alumine sous une forme non- combiné et en grande quantité (30% à 65%). Les conditions du procédé Bayer va varier en fonction du type de bauxite qui est utilisé.



Figure 16: Schéma de processus global de raffinage et de fusion de bauxite [14]

Chapitre -2- Etude des éléments extérieurs affectant la gibbsite et ses alumines de transitions

Présence du titanium dans la gibbsite et ses alumines de transitions

:

La gibbsite renferme une quantité d'oxyde de titane qui est répartie de manière non homogène (ce minéral provient de la bauxite utilisée pour la fabrication de cette gibbsite).

La gibbsite peut renfermer des particules riches en titane. Afin de comprendre la présence de cet élément, il faudra remonter à la source principale de cette gibbsite (Bauxite) [15]

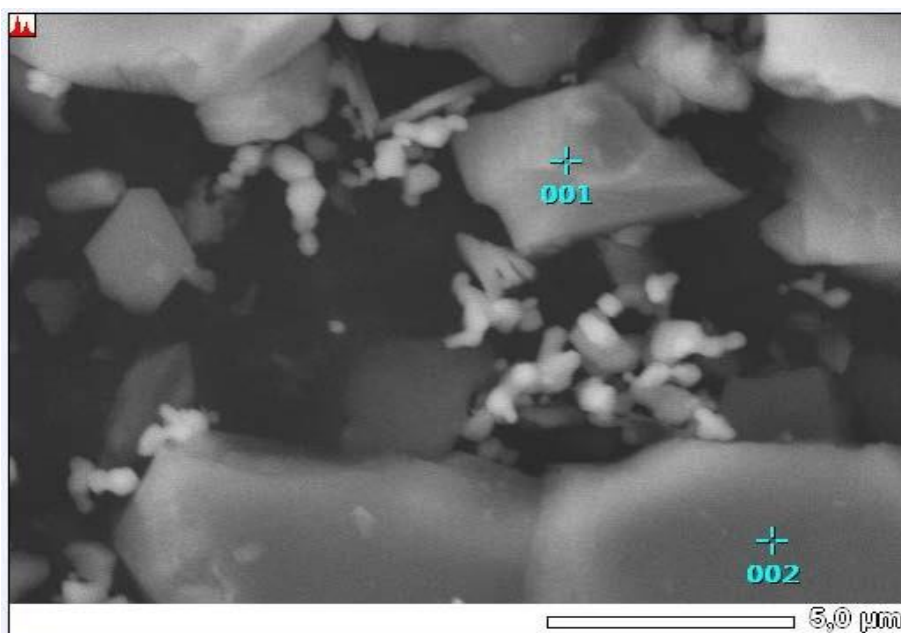


Figure 17: image MEB de la gibbsite avec des précipités riches en titane

La figure 17, donne l'allure du signal XPS obtenu par la présence du Ti dans la gibbsite. Dans le cas des composés traités thermiquement, une énergie de liaison $Ti2p_{3/2}$ est localisée vers 458.09 eV, une autre valeur de l'énergie de liaison $Ti2p_{1/2}$ est obtenue à 463.67 eV. Selon la

Littérature les valeurs des lignes $Ti2p_{3/2}$ pour Ti (IV) (TiO_2) est clairement défini $Ti2p_{3/2}$ à 458,6 eV [16].

Chapitre -2- Etude des éléments extérieurs affectant la gibbsite et ses alumines de transitions

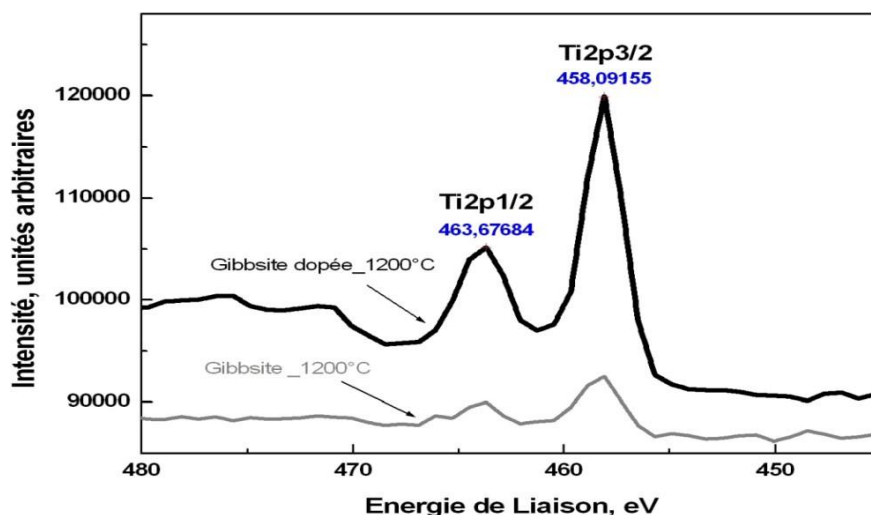


Figure 18:Bandes d'énergies correspondantes au Ti2p

2. Etude des éléments proviennent du procédé Bayer :

Introduction :

Le procédé Bayer a été inventé en 1887 par Karl Joseph Bayer. Ce procédé permet d'extraire l'alumine, contenue dans la bauxite, grâce à une dissolution par de la soude. Le procédé Bayer est utilisé dans la fabrication de l'aluminium puisqu'il est le moyen le plus économique d'extraire l'alumine.

Pour obtenir l'alumine- α , de nombreux procédés sont envisageables : l'oxydation de feuilles d'aluminium, la calcination de gels, la précipitation à partir de sels en solution, le procédé Bayer ou encore le procédé Ex-Alun. Les procédés les plus utilisés sont sans aucun doute les procédés Bayer et Ex-Alun. Tous deux ont pour matière première, la bauxite, un minerai qui contient notamment certaines impuretés (Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 ...).

Chapitre -2- Etude des éléments extérieurs affectant la gibbsite et ses alumines de transitions

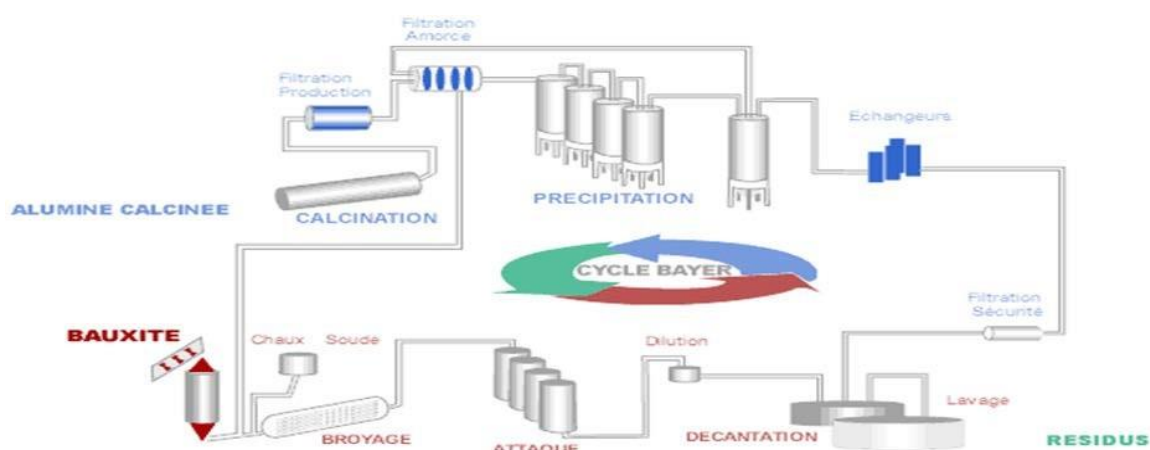
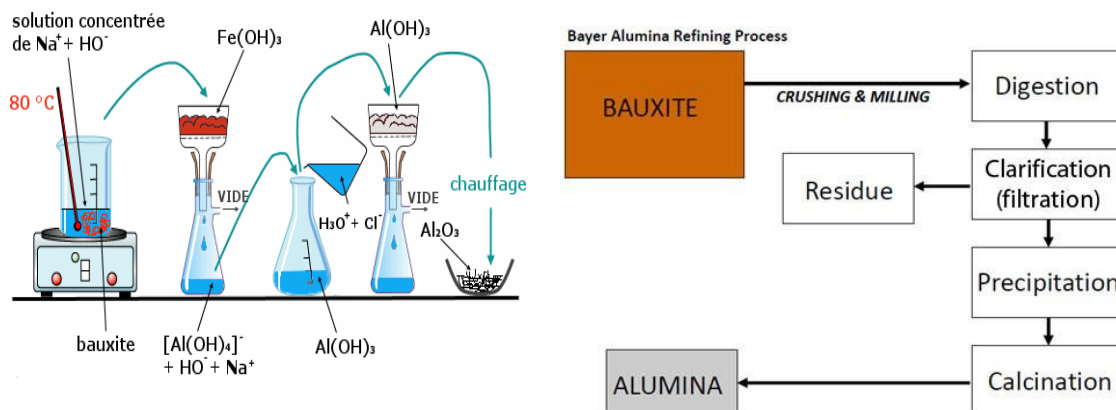


Figure 19: Procédé Bayer [17]

Présence du sodium dans la gibbsite et ses alumines de transitions

:

La solution d'aluminate de sodium est ensuite pompée dans des décomposeurs dans lesquels est ajouté du trihydrate d'alumine pur très fin qui servira à amorcer la réaction de séparation d'alumine avec la soude caustique. Par l'agitation et le refroidissement graduel de la solution, le trihydrate précipite sous forme de cristaux et est séparé de la solution de soude caustique par sédimentation et filtration. La solution de soude caustique est récupérée pour servir de nouveau dans les autoclaves, et les cristaux de trihydrate d'alumine obtenus sont maintenant prêts à être introduits dans les fours de calcination.

Chapitre -2- Etude des éléments extérieurs affectant la gibbsite et ses alumines de transitions

L'élément Na est fréquemment retrouvé dans les oxydes d'aluminium. Le pic donné en figure 20 donne la position de la bande de cet élément dans les divers composés de gibbsite calcinée. La position 1071 eV correspond à Na nous noterons l'existence du composé $\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ainsi que $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2$.

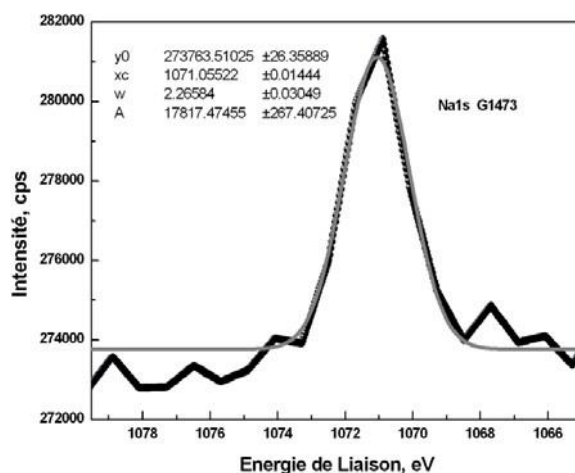


Figure 20: Bande XPS de L'élément Na

3. Les éléments proviennent de la gibbsite synthétisée :

La gibbsite fabriquée ou synthétisée contient plusieurs éléments provenant de différentes étapes de fabrication, ces éléments peuvent affecter le produit final (la gibbsite et ses alumines de transitions).

La poudre de gibbsite ($\text{Al}_2(\text{OH})_6$) utilisée dans cette recherche a une densité $\sim 2,4 \text{ g/cm}^3$, de marque Biochem (CAS: 21645-51-2, EINECS: 244-492-7). Elle est constituée d'agrégats plaquettaires présentant la composition chimique suivante : 34,6% d'Al, 61,5% de O, 3,9% de H et max: 0,002% (**Fe**), 0,004% (**Cl**), 0,04% **SO₄**, 0,005% de métaux lourds (comme **Pb**) et 0,25% non précipitable par NH_4OH (comme **SO₄**).

4. Etude des éléments proviennent de l'air :

Introduction

La majorité des matériaux interagissent avec l'air [17], même la gibbsite et ses alumines de transition. Cette interaction produit des éléments de contamination qui

Chapitre -2- Etude des éléments extérieurs affectant la gibbsite et ses alumines de transitions

sont considérée comme un obstacle pour la compréhension du phénomène physique ou chimique, parmi ces éléments de contaminations le carbone, il dépasse 1/3 de composition de la gibbsite, ce pourcentage gênant l'étude de cette matière, et ne nous trouvons pas son explication. Mais la question n'a pas arrêté à ce stade par ce que lorsque on applique des températures différentes de 100 à 1200 °C sur la gibbsite on est trouvé cet élément dans toutes les phases de transitions.

Ce carbone est généralement constitué d'une variété d'espèces d'hydrocarbures avec de petites quantités à la fois des liaisons simples et de groupes fonctionnels de l'oxygène doublement lié. Ces atomes de carbone de surface sont des contaminations communes à partir d'hydrocarbures et de l'acide carboxylique quand le CO₂ réagit avec l'air et de l'humidité. La décomposition du signal C1s dans le domaine entraîne aussi en bandes (Fig. 07a et 07b). Le pic à 284,58 eV ~ est associée à l'énergie de liaison des atomes de carbone dans C-C/C-H aromatique, le pic à 286,19 eV peut être attribué à la liaison d'énergie du groupe C-O, et le pic à 288.44 eV peut être attribuée à l'énergie de liaison du groupe carboxylique (O- C = O), qui est en accord avec les résultats de la littérature [18].

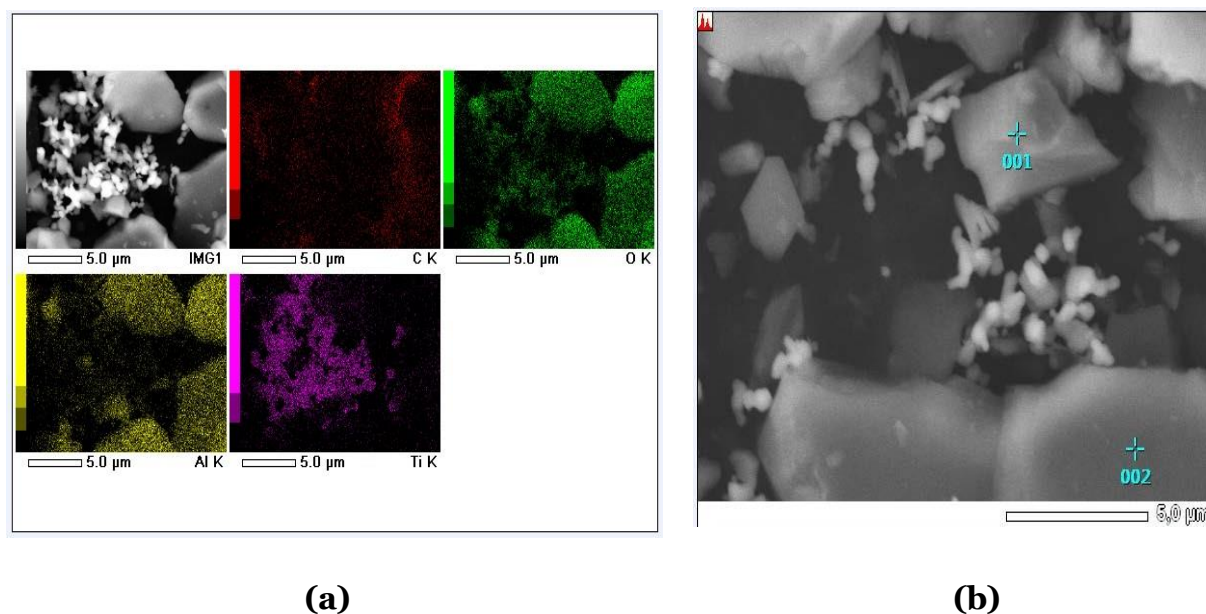


Figure 21: Images MEB avec analyses X des divers éléments présents dans le composé d'hydroxyde (a), et image MEB sur les précipités riches en carbone (b).

Chapitre -2- Etude des éléments extérieurs affectant la gibbsite et ses alumines de transitions

Carbone de contamination :

Une fine couche de matériau carboné se trouve généralement sur la surface de la plupart des échantillons exposée à l'air. Même de petites expositions dans l'atmosphère peuvent produire ces films. Ce carbone est généralement constitué d'une variété d'espèces d'hydrocarbures avec de petites quantités à la fois des liaisons simples et de groupes fonctionnels de l'oxygène doublement lié. Ces atomes de carbone de surface sont des contaminations communes à partir d'hydrocarbures et de l'acide carboxylique quand le CO_2 réagit avec l'air et de l'humidité. La décomposition du signal C1s dans le domaine entraîne aussi en bandes (Fig. 22). Le pic à 284,58 eV est associée à l'énergie de liaison des atomes de carbone dans C-C/C-H aromatique, le pic à 286,19 eV peut être attribué à la liaison d'énergie du groupe C-O, et le pic à 288.44 eV peut être attribuée à l'énergie de liaison du groupe carboxylique (O- C = O) qui est en accord avec les résultats de la littérature [19].

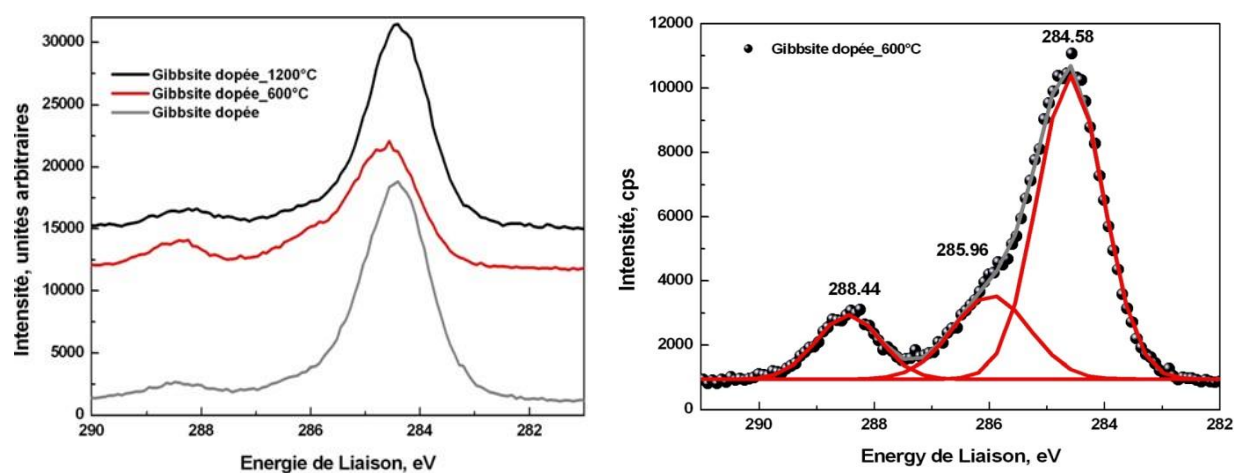


Figure 22: Bandes d'énergies C1s .

Chapitre

3

**Les techniques expérimentales
utilisées**

Le chapitre III a pour objectifs de montrer la préparation des échantillons utilisés et en plus d'étaler les diverses techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons (FTIR, XPS, MET, MEB.), et enfin de définir l'intérêt de chaque technique dans l'obtention de tel ou tel caractéristique.

Chapitre -3- Les techniques expérimentales utilisées

1. Les échantillons et les traitements thermiques :

La poudre de gibbsite ($\text{Al}_2(\text{OH})_6$) avec une densité $\sim 2,4 \text{ g / cm}^3$ de Biochem (CAS: 21645-51-2, EINECS: 244-492-7). Elle est constituée d'agrégats plaquettaires présentant la composition chimique suivante : 34,6% d'Al, 61,5% de O, 3,9% de H et max.: 0,002% (Fe), 0,004% (Cl), 0,04% SO_4 , 0,005% de métaux lourds (comme Pb) et 0,25% non précipitable par NH_4OH (comme SO_4). L'échantillon enregistre une perte de 32-35% lors du chauffage à 1273 K et présente un degré de pureté de 99,6%. La taille moyenne de particules est (20 μm) due à l'agglomération des cristallites. La surface spécifique de l'échantillon d'origine est de 0,5 m^2/g . La poudre expérimentale de la gibbsite micrométrique a été utilisée pour former les alumines métastable χ - et κ -alumines et l'alumine stable α - alumine via une calcination à différentes températures. La poudre gibbsite a été calcinée à l'air à des températures variant de 373 à 1473 K dans un four à moufle prothèrm selon le mode opératoire de traitement thermique suivant:

- la température spécifiée (température de chauffage) est 10 K / min,
- Maintenu pendant à 4 h la température de calcination,
- Refroidir rapidement à la température ambiante (refroidissement à l'air).

L'incertitude de la température était de $\Delta T = \pm 2 \text{ K}$. [1]

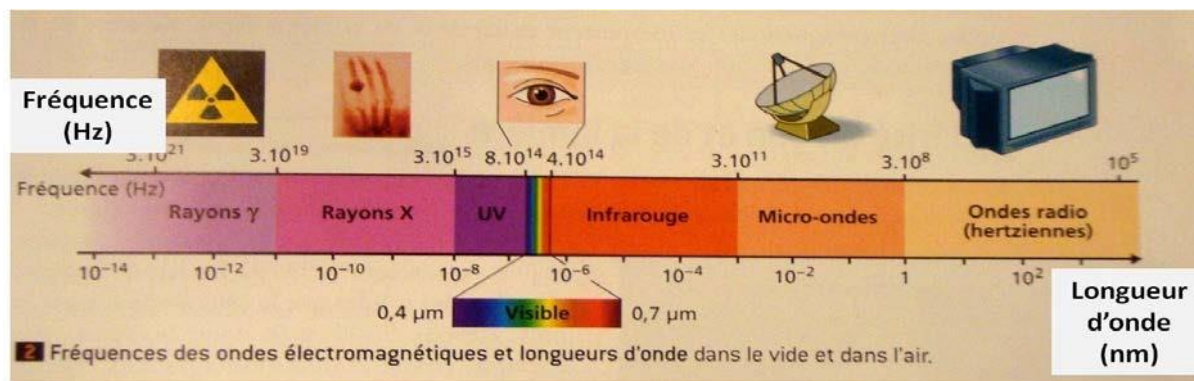
2. Caractérisation des échantillons :

Analyse par Spectroscopie infrarouge (FTIR)

a. Introduction :

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm) soit 12500-4000 cm^{-1} , le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1}) [2]

Chapitre -3- Les techniques expérimentales utilisées



Plus la fréquence est élevée, plus la longueur d'onde est courte

Figure 23: Les différents domaines de rayonnements

b. Objectifs :

- ✓ La spectrométrie infrarouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques.
- ✓ La spectrométrie IR est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes
- ✓ La spectrométrie infrarouge s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule en mettant en évidence la présence de liaisons entre les atomes (fonctions et groupements)

c. Principe :

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle. La transition vibrationnelle est également observée lors de la diffusion Raman qui est une spectroscopie de diffusion inélastique utilisant une radiation monochromatique (laser) pour exciter les électrons d'une liaison chimique. Lors de cette interaction il y a émission de radiation à des longueurs d'onde différentes de celle de la radiation incidente. [3]

Chapitre -3- Les techniques expérimentales utilisées

d. Matériel utilisé :

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. Les spectres IR ont été obtenus en utilisant un spectromètre Perkin-Elmer (Fig.34) avec une résolution de 8 cm^{-1} . Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisé dans la technique du mode de transmission dans la gamme $200\text{-}4000\text{cm}^{-1}$. Pour chaque échantillon, 120 scans ont été utilisés.



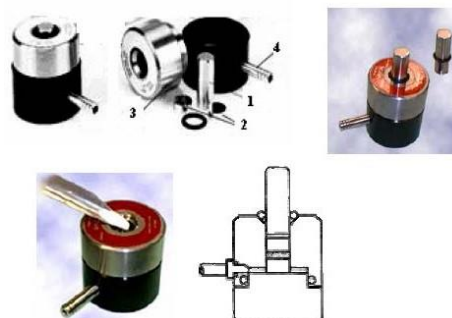
Figure 24: Spectromètre infra rouge Perkin-Elmer

e. Préparation des échantillons :



Chapitre -3- Les techniques expérimentales utilisées

- Moule a pastiller
- KBr
- Mortier en agathe
- Presse hydraulique
- Support pour pastille

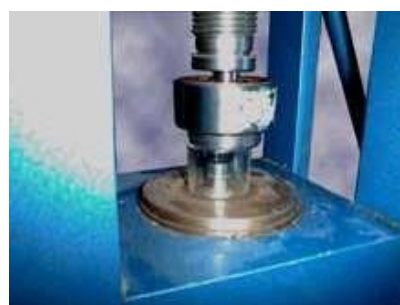


Et

Etape 1 : 0,5 à 2 mg de la substance à analyser sont mélangés avec 100 mg de dispersif (KBr, KCl, Cs Cl, CsI ...) dans un mortier en agathe.

Le mélange est broyé très finement.

ape 2 : Mélange : dans un moule ou pastilleuse



Etape 3 : Moule sous la presse
Pression de 8 tonnes 2 à 5 minutes
Connexion latérale : faire le vide

Etape 4 : Faire sortir les pastilles métalliques du moule en utilisant une bague d'extraction.

Chapitre -3- Les techniques expérimentales utilisées



Etape 5 : Séparer maintenant les deux pastilles de métal pour obtenir la pastille de solide qui devrait être transparente.

Etape 6 : Placer la pastille dans le support et ensuite l'anneau pour la maintenir en place.

f. Exemple :

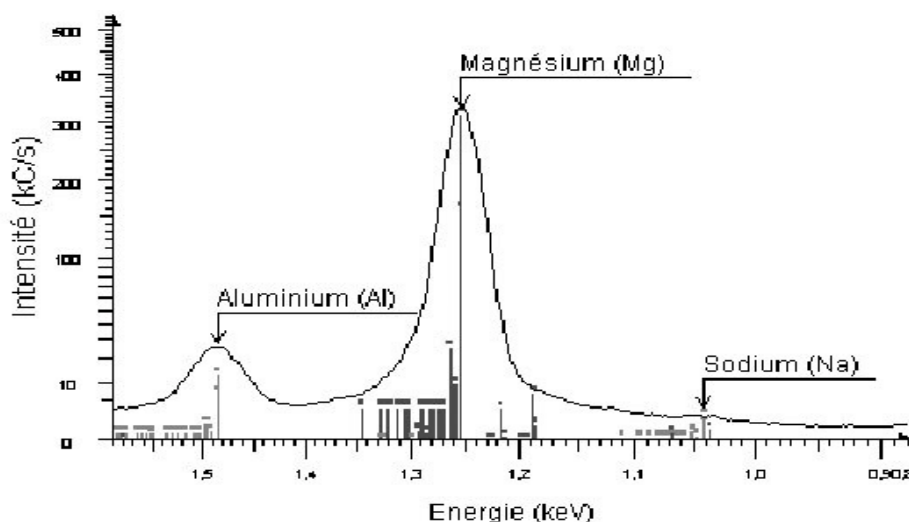


Figure 25: Exemple d'analyse infra-rouge

Analyse par spectrométrie de Photoélectrons par émission des rayons X (XPS) :

a. Introduction :

La spectrométrie photo électronique X, ou spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (en anglais, *X-Ray photoelectron spectrometry* : XPS) est une méthode de spectrométrie photo électronique qui implique la mesure des spectres de photoélectrons induits par des photons de rayon X. Dans une expérience XPS,

Chapitre -3- Les techniques expérimentales utilisées

l'échantillon est bombardé par des rayons X d'une certaine longueur d'onde, ce qui émet un photoélectron qui est par la suite détecté.

b. Objectifs :

Les photoélectrons ont des énergies propres à chaque élément, ce qui permet de déterminer la composition de l'échantillon. Pour une analyse qualitative, l'élément doit avoir une concentration plus élevée que 0,1 %, tandis qu'une analyse quantitative peut être effectuée si 5 % de l'élément est présent [4].

Les éléments de la sous-surface à la surface peuvent être étudiés pour les systèmes organiques et inorganiques [5]. Le profil des différentes profondeurs de l'échantillon peut être déterminé en utilisant la gravure ionique cathodique,

Objectif d'utiliser la XPS est dans l'empreinte des matériaux et l'identification des orbitales de liaisons des échantillons étudiés [5]. Il est possible d'utiliser une grande variété d'échantillons. Cette méthode peut être utilisée par la plupart des personnes, et non pas uniquement des chercheurs hautement entraînés à utiliser cette machine [6]. Il est possible d'obtenir des informations supplémentaires en analysant la surface après que l'échantillon ait été bombardé avec des ions d'énergies élevés ou basses. La XPS est une méthode beaucoup moins destructive que la AES (Atomic Emission Spectroscopy). Ceci est dû au fait que la puissance délivrée est plus basse que la AES et non pas parce que les photons causent moins de dommages que les électrons de mêmes énergies. Il est possible d'obtenir des informations sur les surfaces des plastiques, des surfaces organiques et des polymères [7]. Pour les polymères, ces études sont importantes pour l'adhésion, l'aptitude à la teinture et l'imprimabilité. Une des caractéristiques est la possibilité de faire l'analyse à des niveaux de vide relativement modérés. Il est également possible de déterminer le degré d'oxydation des composés inorganiques [4].

c. Principe :

La spectrométrie photoélectronique X a la particularité d'émettre les électrons de cœur des atomes à la surface de l'échantillon, contrairement à la spectrométrie photoélectronique

Chapitre -3- Les techniques expérimentales utilisées

UV qui émet les électrons de valence [4]

La technique est qualitative, mais semi-quantitative, car il y a des effets de matrice et la surface est hétérogène. Le XPS peut être utilisé sur tous les solides et il peut détecter jusqu'à une profondeur de 10 nm de la surface. La profondeur de l'analyse de surface d'un solide peut être changée en changeant l'énergie des photons émis ou en inclinant l'échantillon par rapport aux rayons X [8]. Aussi, le solide doit posséder les éléments détectables au XPS, soit du lithium à l'uranium. Les atomes d'hydrogène et d'hélium ne comportent que des électrons de valence alors ils ne peuvent pas être observés par le XPS [9]

L'échantillon est irradié par des rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique (voir l'article *Interaction rayonnement-matière*).

Ceci veut dire que l'énergie de chaque photon émis reste constante. La gamme d'énergie des rayons X est de 40 eV à 40 keV [4]. Donc, lorsque l'énergie d'un photon est suffisamment grande, un électron de cœur du solide est émis. L'atome se retrouve alors sous forme ionisée. La photoémission obéit à la loi de conservation de l'énergie suivante : [10]

Où $h\nu$: Énergie d'un photon (J) ; h : constante de Planck (J s); ν : Fréquence de radiation (s^{-1}); E_L : Énergie de liaison (J) et E_c : Énergie cinétique électronique (J).

L'énergie cinétique E_c de ces photoélectrons est mesurée, ce qui donne le spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée.

Chaque photon X incident a la même énergie $h\nu$, puisque le faisceau est monochromatique (h étant la constante de Planck et ν la fréquence de l'onde lumineuse incidente). Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison, E_L ; le reste est transféré à l'électron sous la forme d'énergie cinétique.

Le spectre en énergie cinétique présente donc des pics, et l'on peut déterminer l'énergie de liaison correspondant à chaque pic par la relation d'Einstein :

Chapitre -3- Les techniques expérimentales utilisées

E_L = Énergie de liaison [J]

E_c = Énergie cinétique électronique [J]

h = Constante de Planck ($\sim 6,626\ 075\ 5 \times 10^{-34}$ J s)

ν = Fréquence de radiation [s^{-1}]

d. Matériel utilisé :

Un spectromètre XPS K-alpha (Fig. 31) à été utilisé pour vérifier la composition qualitativement et quantitativement des différents composés de la poudre. Les spectres ont été traités à l'aide du logiciel Thermo Advantage V5.27. Les photoélectrons sont excités à l'aide d'une monochromatique Al K α la radiation est la source d'excitation, collectées au $\theta = 0^\circ$ par rapport à la surface normale et détecté par un analyseur hémisphérique. La taille de la tache de la source XPS de l'échantillon est de 200 μ m, et l'analyseur est utilisé avec une énergie de passage de 150 eV pour les spectres de sondage et 20 eV pour les spectres d'accumulation des niveaux de base. La pression est maintenue en dessous de 1×10^{-8} Torr pendant la collecte des données, et les énergies de liaison (BE : Binding Energy) des pics obtenus sont rapportés au signal C1s pour le CH, qui est fixé à 285,0 eV. Les mesures XPS sont données avec des incertitudes de l'ordre de 0,1 eV à 0,2 eV.



Figure 26: Spectromètre XPS K-alpha

Chapitre -3- Les techniques expérimentales utilisées

e. Préparation de l'échantillon pour l'analyse XPS :

L'échantillon est collé ou fixé à l'aide de lames sur un support (Fig. .32.). Ce support contenant un ou plusieurs échantillons est mis sous ultravide.



Figure 27: Photographie de deux échantillons fixés sur un support de 10 cm et placés dans un sas d'introduction d'un système K-alpha de Thermo Fisher

f. Exemple :

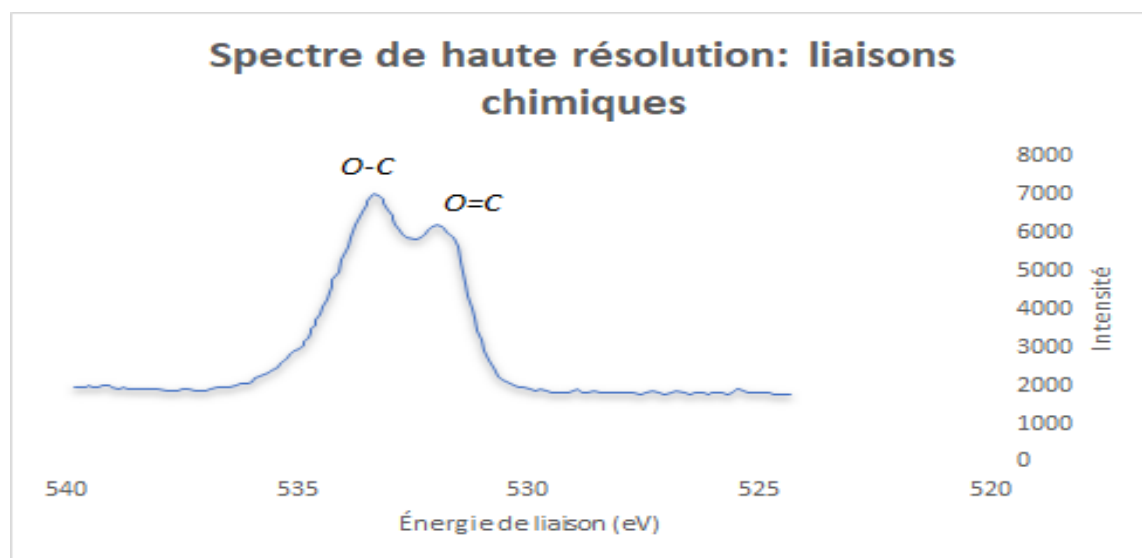


Figure 28: Exemple de spectre à haute résolution XPS d'un (poly méthacrylate de méthyle)

Chapitre -3- Les techniques expérimentales utilisées

Analyse par microscopie électronique à transmission (TEM) :

a. Introduction

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais pour *Transmission Electron Microscopie*) est une technique de microscopie basée sur le principe de diffraction des électrons et pouvant atteindre un grossissement de x 5000 000. Le principe du microscope électronique en transmission a été mis au point en 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska, ce dernier a d'ailleurs reçu le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention [11].

b. Objectifs

- ✓ Utilisé pour des études cristallographiques et métallurgiques
- ✓ Autoriser de grands débattements du porte-objet ou l'emploi de porte-objet plus volumineux
- ✓ D'observer des échantillons à basse température
- ✓ Permet d'identifier les composants des spécimens observés

c. Principe

Un faisceau d'électrons est focalisé sur la préparation à observer par l'intermédiaire de lentilles électromagnétiques. Les interactions entre les électrons incidents et l'échantillon sont résumées

Les rayons X sont utilisés en microanalyse, les électrons secondaires et rétrodiffusés en microscopie électronique à balayage (MEB). Dans le cas de la microscopie électronique à transmission, seuls les électrons traversant la préparation sont analysés [12].

On distingue à la sortie de l'échantillon trois types d'électrons :

- Les électrons diffusés élastiquement
- Les électrons transmis
- Les électrons diffusés inélastiquement

Chapitre -3- Les techniques expérimentales utilisées

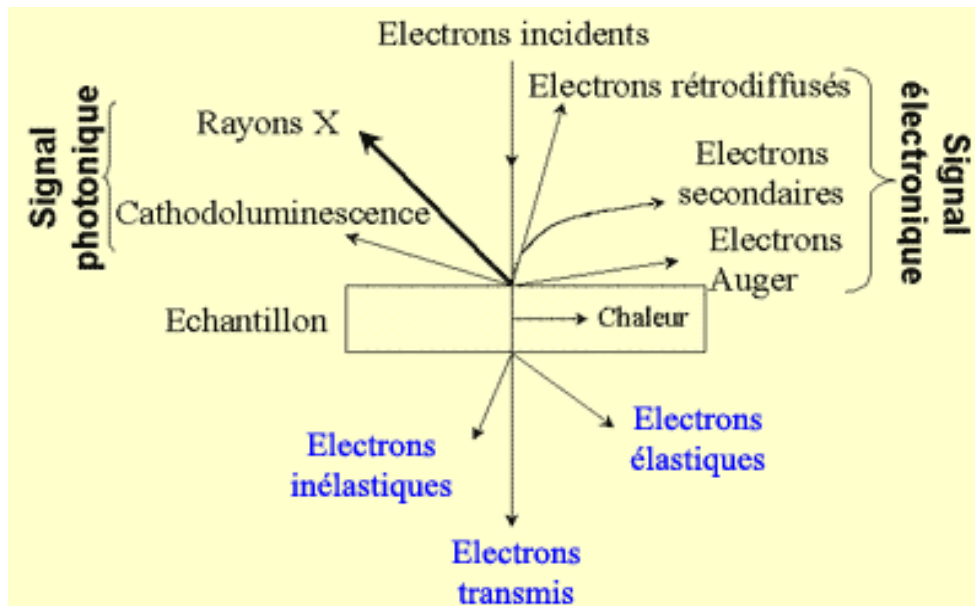


Figure 29:principe de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission [13]

d.

e. Matériel utilisé :

La microscopie électronique en transmission (TEM) permet la caractérisation à l'échelle atomique des structures, propriétés optiques, électriques et magnétiques d'échantillons solides. Pour une résolution beaucoup plus petite en utilisant le Microscope électronique à transmission TECNAI 10 (Fig.35) avec un champ électrique de l'ordre de 80 Kev et une grilles de cuivre avec forme var plus dépôt PVD de chrome



Figure 30:Microscope électronique à transmission TECNAI10

Chapitre -3- Les techniques expérimentales utilisées

f. Préparation des échantillons

Mélanger une petite quantité de l'échantillon avec une quantité quelconque de l'éthanol pour solubiliser la poudre ; déposer une quantité de mélange sur une cellule de cuivre charbon (Fig. 35). (Sur la face de charbon)

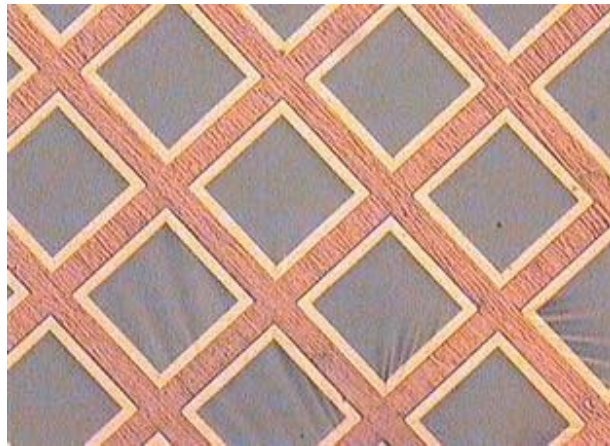


Figure 31:Image en microscopie optique d'un film continu de carbone sur grille support en cuivre

g. Exemple :

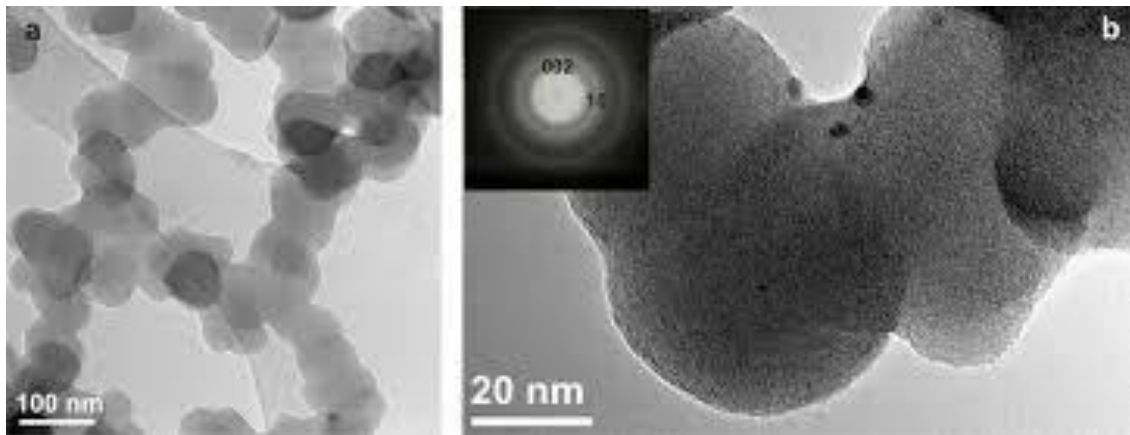


Figure 32:Observation par Microscopie Electronique en Transmission du noir de fumée : a Grappes de balles de carbone interconnectées, b-Balles présentant des surfaces lisses et le cliché de diffraction électronique associé

Chapitre -3- Les techniques expérimentales utilisées

Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

a. Introduction :

Au cours de ces dernières années et grâce aux progrès réalisés dans les domaines de l'électronique, de l'imagerie, de l'acquisition et des traitements des données, les techniques de microscopie électroniques se sont considérablement développées et perfectionnées. Parmi tous les microscopies électroniques **la microscopie électronique à balayage MEB** ou (**SEM Scanning Electron Microscopie** en anglais)

Est une technique d'observation de surface, présentant une excellente résolution spatiale de l'ordre de quelques nanomètres et une très grande profondeur de champ. Outre l'observation, elle permet d'obtenir d'autres informations complémentaires, telles que : la composition chimique locale, la structure cristallographique...etc. [14].

b. Objectifs :

- ✓ Etudier le phénomène d'interaction électron-matière (émission).
- ✓ Présenter une des techniques d'analyse structurale à l'échelle microscopique chimique, en insistant sur l'origine physique des phénomènes étudiés et sur l'interprétation des données (MEB).
- ✓ Définir le domaine d'application de MEB, son performance et sa limite.
- ✓ Acquérir les bases pratiques microscope et choisir les conditions opératoires optimales pour une utilisation efficace du MEB

c. Principe :

Le MEB n'est pas un microscope conventionnel dans le sens où il forme une image séquentielle, l'image est obtenue en balayant l'échantillon point par point à l'aide d'un faisceau focalisé d'électron. En chaque point l'interaction entre le faisceau d'électron et la matière provoque l'émission des rayonnements secondaires : électrons Auger, électrons secondaires, photons X et électrons rétrodiffusés

La variation d'intensité de chacun de ces rayonnements d'un point à l'autre peut être utilisée pour former une image de la surface [21].

Chapitre -3- Les techniques expérimentales utilisées

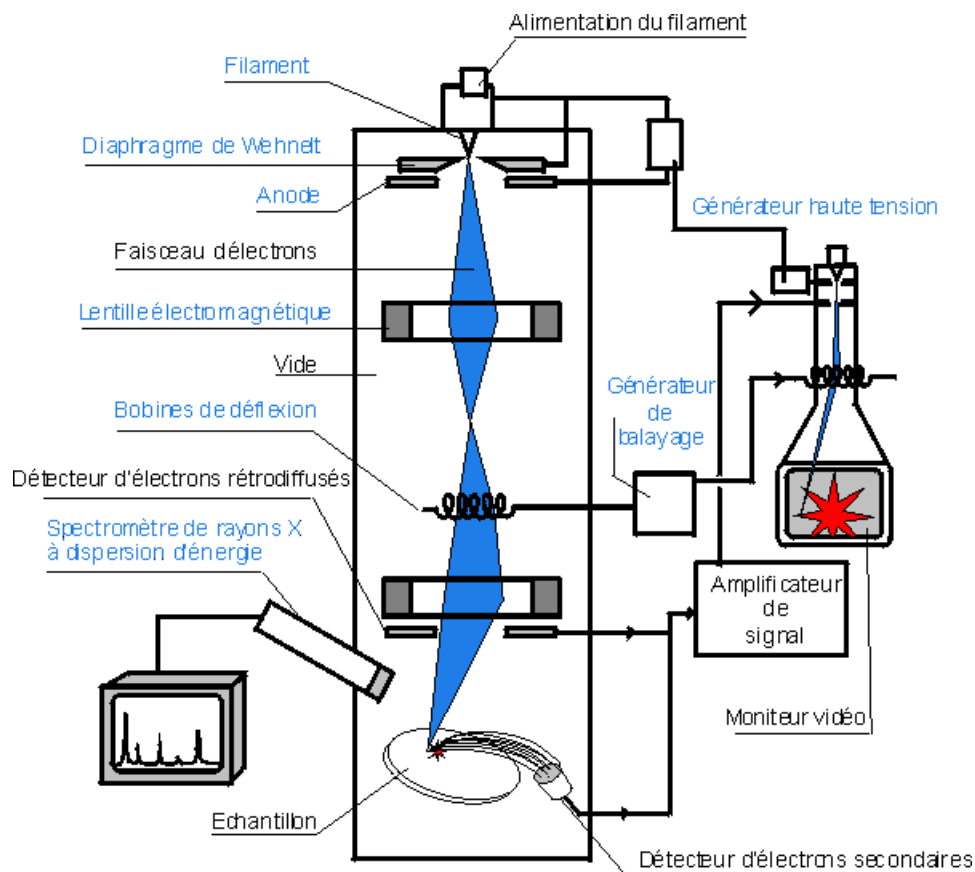


Figure 33: Principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage [15].

d. Matériel utilisé

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. L'instrument utilisé pour effectuer une image MEB est appelé Microscope électronique à balayage (JEOL) 7500F (Fig.38) avec un ACC de Voltage égale à 15.0 kV et la Gamme de l'énergie entre 0 et 20 Kev en plus la résolution 512 x 384 Pixel

Chapitre -3- Les techniques expérimentales utilisées



Figure 34: Microscope électronique à balayage (JEOL) 7500F

e. Préparation des échantillons

La simplicité d'application et les surfaces lisses et nettes des onglets conducteurs de carbone sont une amélioration significative par rapport à la plupart des autres adhésifs courants qui ont été utilisés dans le montage MEB.

Les deux côtés de l'onglet ont un adhésif conducteur épais (la languette intérieure conductrice est de 35 μm et l'adhésif est de 45 μm de chaque côté pour une épaisseur totale de 125 μm) avec une doublure des deux côtés, un revêtement transparent et une doublure blanche respectivement. Ils sont prêts à être utilisés immédiatement.

Le revêtement de protection supérieur ne doit pas être enlevé jusqu'à ce que l'échantillon soit prêt à être monté. Cela réduit la contamination éventuelle. L'application de l'onglet sur un support ou une surface doit être effectuée lentement et soigneusement pour maintenir la lisibilité de la surface [16].

Chapitre -3- Les techniques expérimentales utilisées

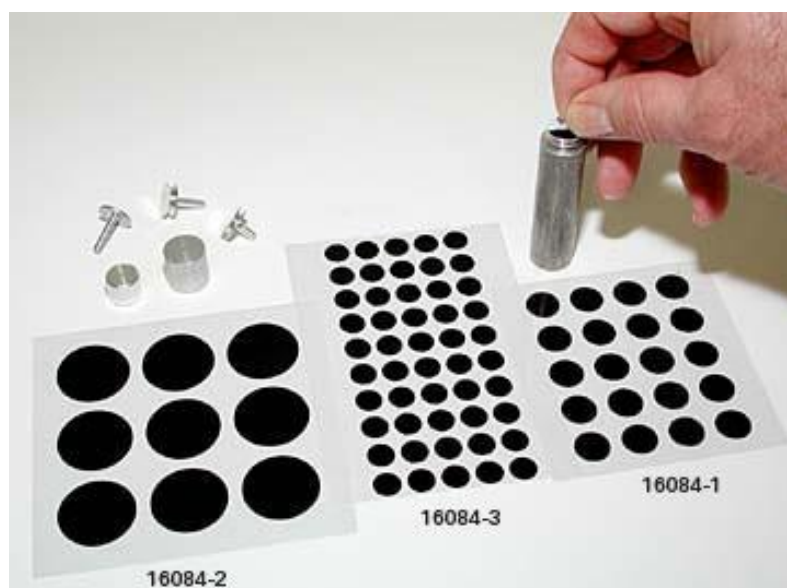


Figure 35:préparation des échantillons pour analyse MEB

f. Exemple :

Cristaux d'étrangéité, produit de réaction secondaire nuisible dans le béton

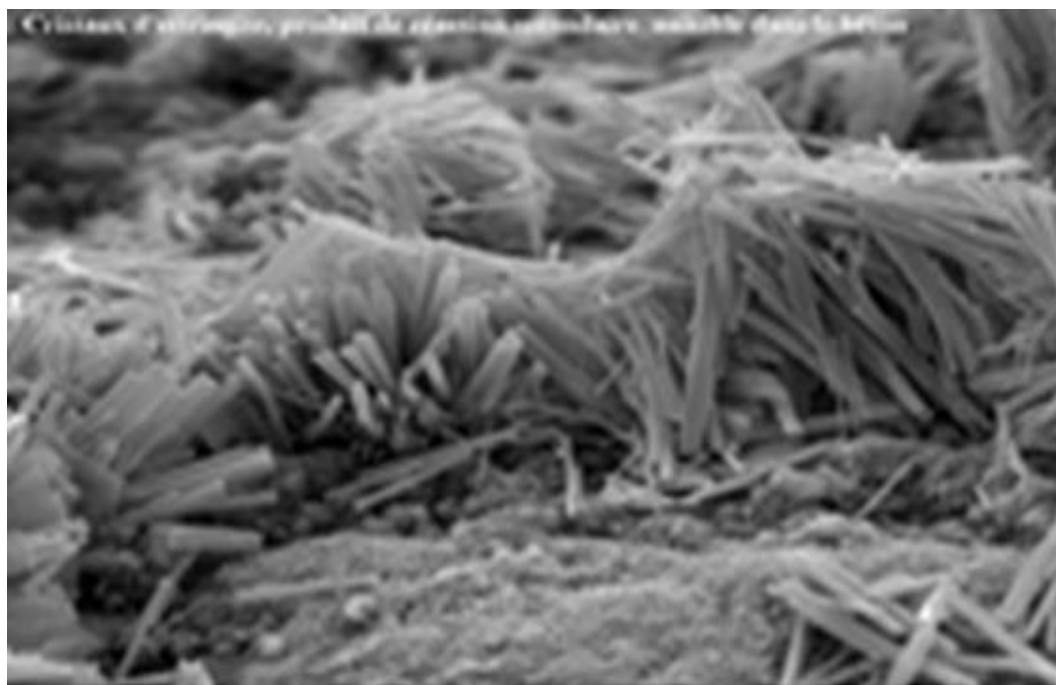


Figure 36:Image d'un polymère observée par le MEB

Chapitre

4

Résultats et discussions

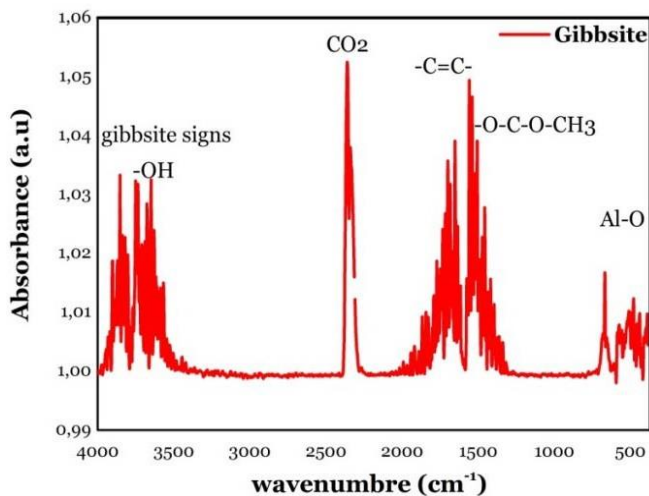
Le chapitre IV a pour objectifs de livrer les résultats obtenus par les diverses techniques de caractérisations et d'analyses (FTIR, XPS, MET, MEB.), puis ensuite d'exploiter les résultats obtenus.

Chapitre -4- Résultats et discussions

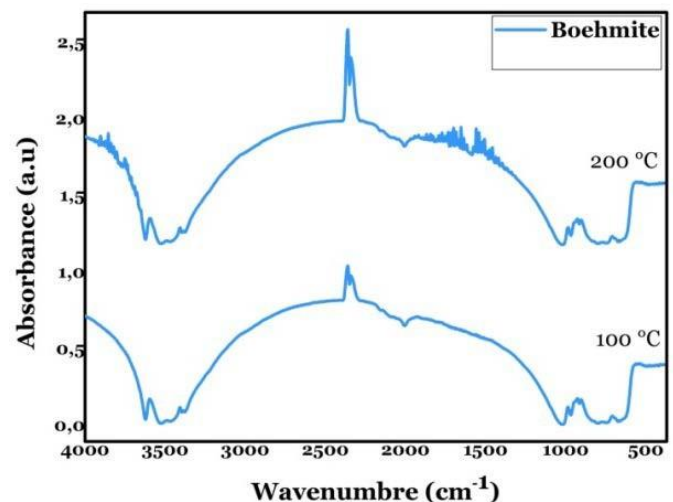
1. Résultats d'analyse infra rouge (FTIR) :

Le spectre FTIR obtenus pour ce composé est présenté en Fig.3._Les résultats d'analyses :

A travers l'étude de l'analyse FTIR nous avons remarqué l'existence des pics de tous les groupes fonctionnels principaux comme les groupes **Al-O** de 200 cm^{-1} jusqu'à 700 cm^{-1} , qui apparaissent dans toutes les étapes de calcination de la gibbsite. Figure (a), également des groupes hydroxyles **Al-O-H** de 915 cm^{-1} jusqu'à 1000 cm^{-1} et les groupes **O-H** vers 3380 cm^{-1} jusqu'à 3800 cm^{-1} qui éteignent peu à peu jusqu'à la disparition complète des pics comme il est indiqué dans la figure (b) [4]. Il existe aussi des pics de CO_2 [2341 cm^{-1} , 2360 cm^{-1}] dans tous les spectres de la gibbsite et ces alumines de transitions, Figures (c, d) [5]. Ces résultats IR prouvent que la cause principale de la présence de carbone dans la gibbsite et ses dérivés c'est le dioxyde de carbone.

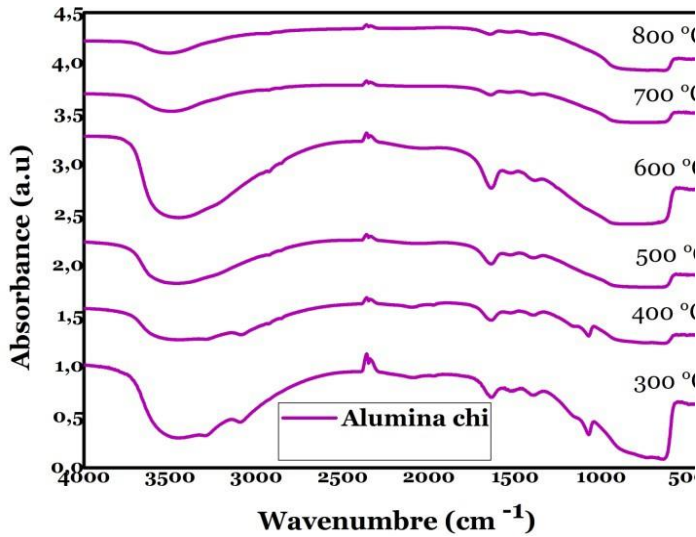


(a) Spectre de la gibbsite

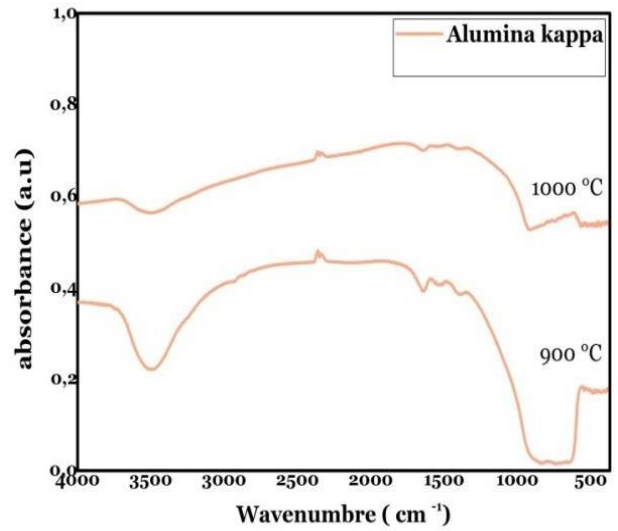


(b) spectre de boehmite

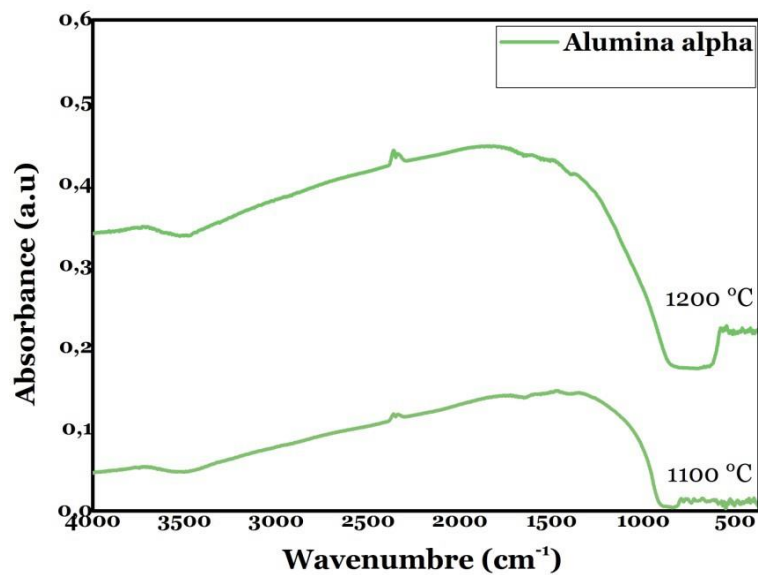
Chapitre -4- Résultats et discussions



(c) spectre des alumina chi



(d) spectre des alumina kappa



(e) spectre des alumina alpha

Figure 37: Spectres FTIR de la Gibbsite et ces alumines de transitions .Spectre de la gibbsite (a), et spectre de boehmite (b) ; spectre des alumines de transitions (c) et (d)

Chapitre -4- Résultats et discussions

2. Résultats d analyses XPS :

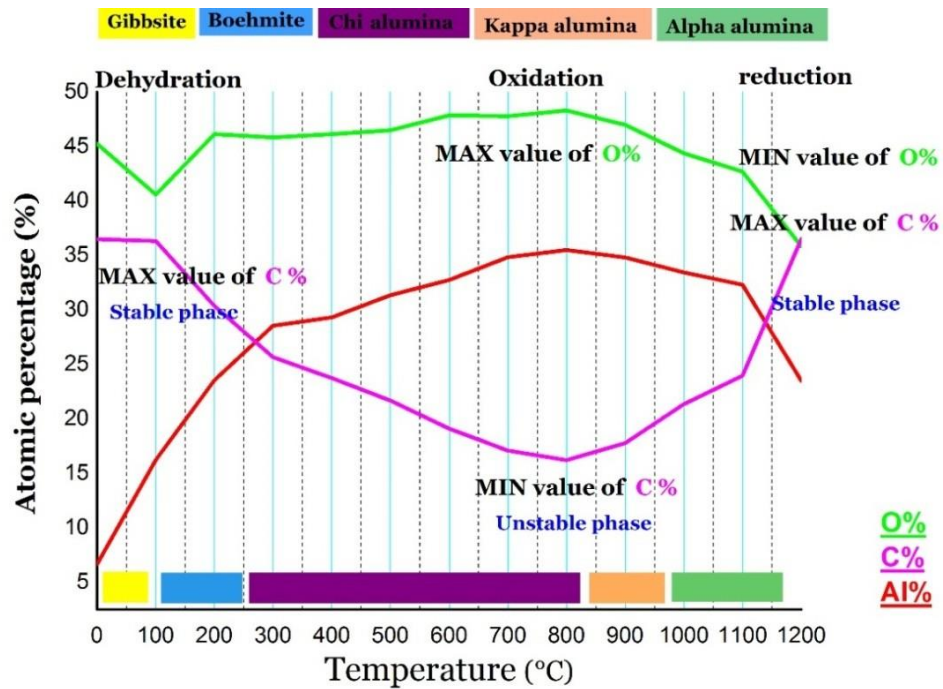


Figure 38:La courbe de la température de calcination de la (Gibbsite ; Boehmite ; χ -alumina ; κ -alumina ; α -alumina) en fonction des pourcentages de carbone,

Tableau 4:le pourcentage de carbone est proportionnel avec la taille des cristallites (Gibbsite ; Boehmite ; χ -alumina ; κ -alumina ; α -alumina)

36.47-	30.35-	21.68-	17.77-	23.94-	% of
36.31%	25.66%	16.21%	21.34%	36.51%	carbone ^{*3}
95.5±6.7	39±3 nm	6.3±3.6	10±2 nm	56.5±1.4	Cristallite
nm		nm		nm	size ^{*1}
Gibbsite	Boehmite	χ -alumina	κ -alumina	α -alumina	

La courbe (1) de la température de calcination de la gibbsite de 100 °C à 1200 °C en fonction des pourcentages de carbone, Oxygène et aluminium présente l'influence du taux de carbone sur la taille des cristallites selon l'explication suivante :

Chapitre -4- Résultats et discussions

Quand le pourcentage de carbone à des valeurs maximales 36,47 % et 36,51% (**le cas de gibbsite et alumine alpha**), la taille des cristallites affecté par ce pourcentage élever de carbone donne des valeurs maximales aussi 56.5 ± 1.4 nm, 95.5 ± 6.7 nm

Quand le pourcentage à des valeurs minimales 16,21- 17,09- 17,77-19,09 c'est le cas **d'alumine χ** à ce stade la taille des cristallites égale à 6.3 ± 3.6 nm une valeur minimale

Le cas **d'alumine kappa et la boehmite** prennent des valeurs moyennes (21,34% - 30,35%) suivi par une taille des cristallites moyenne 10 ± 2 nm, 39 ± 3 nm.

Ces résultats prouvent que le pourcentage de carbone est proportionnel avec la taille des cristallites, et simule directement cette grandeur.

Tableau 5: Chemical compositions (atom %) of the alumina phases based on the high-resolution XPS analyses

Temperature	O	Al	C
°C	At%	At%	At%
0	45.23	6.65	36.47
100	40.57	16.24	36.31
200	46.11	23.54	30.35
300	45.81	28.54	25.66
400	46.12	29.32	23.72
500	46.49	31.34	21.68
600	47.84	32.75	19.09
700	47.77	34.82	17.09
800	48.30	35.48	16.21
900	46.96	34.79	17.77
1000	44.36	33.44	21.34
1100	42.68	32.30	23.94
1200	35.81	23.48	36.51

Chapitre -4- Résultats et discussions

3. Résultats d'analyse MET :

Tableau 6: La gibbsite et ses alumines de transition en fonction de la surface spécifique et les pourcentages d'oxygène carbone

45.23- 40.57%	46.11- 46.11%	45.81- 48.30%	46.96- 44.36%	42.68- 35.81%	% of Oxygène*3
36.47- 30.31%	30.35- 25.66%	23.72- 16.21%	17.77- 21.34%	23.94- 36.5%	% of Carbone*3
24.9 m ² g ⁻¹	29.4-148 m ² g ⁻¹	113- 347m ² g ⁻¹	110-25.4 m ² g ⁻¹	8.2-4.0 m ² g ⁻¹	Spécific surface *2
0-90 °C	100-270°C	300-810°C	850-950°C	1000- 1200°C	
Gibbsite	Boehmite	χ -alumina	κ-alumina	α-alumina	

Certains travaux de littérature ont reporté des observations TEM, Les résultats TEM de la gibbsite calcinée à 300°C, 600°C, 900°C, 1000°C, 1200°C avec une échelle de 1 µm, a été comparé avec les pourcentages le carbone, oxygène et justifié par les grandeurs de surface spécifique.



Figure 39: Image MET (A) de la gibbsite brute à 1 µm

Fig37. L'image (A) de la gibbsite brute de réception à 25 °C apparaît sous une forme homogène et surtout il n'y a pas de lacunes, elle semble très cohérente en termes de morphologie, grâce à la stabilité de sa structure en fonction du pourcentage élevé du

Chapitre -4- Résultats et discussions

carbone 36.47% et d'oxygène situé à l'origine de trois hydroxyles $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui prend la valeur de 45.23%. Dans ce cas la surface spécifique s'agit une valeur moyenne **24.9 m^2g^{-1}**

-Après la calcination de la gibbsite à 100 °C, une chute de la proportion d'oxygène se produite 40,57% à cause de la déshydratation des groupes hydroxyles, et début de formation de la boehmite $\text{AlO}(\text{OH})$.

Cette perte crée une perturbation au niveau de la structure, et pour protégé cette dernière de se réduire une oxydation arrive en parallèle à la production de la boehmite à 200°C si pour cela l'oxygène prenne une grande valeur 46.11% et la surface spécifique, une augmentation remarquable de la surface spécifique 148 m^2g^{-1} grâce à l'oxydation.

Fig. L'image (B) de la gibbsite calcinée à 300 °C présente une morphologie un peu fatigué à cause de la déshydratation du dernier groupe hydroxyle et le début de formation d'alumine chi donc il y a une réduction d'oxygène 45.81%. Une légère baisse de la surface spécifique a été remarqué 113 m^2g^{-1}

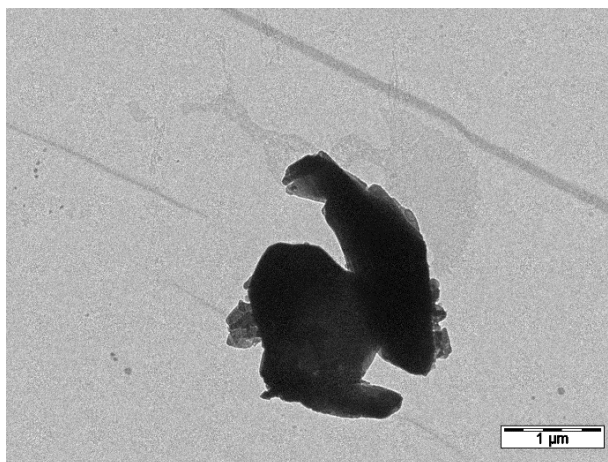


Figure 40: Image MET (B) de la gibbsite calcinée à 300 °

L'image (C, D) de la gibbsite calcinée à 600 et 800 °C cas d'alumine chi. En raison de la perturbation survenue dans le cas précédent à cause de la déshydratation ; une intervention d'oxygène nécessite pour combler le vide laissé par le groupe hydroxyle, dans cette phase l'oxygène prend une valeur maximale 48.30% et le carbone une valeur minimale 16.21%.

Chapitre -4- Résultats et discussions

Car l'oxydation empêche l'agglomération de carbone [...]. La condensation de la matière augmente par suite la surface spécifique a aussi une valeur maximale **347 m²g⁻¹**. L'image MET est claire avec une couleur uniforme et il n'y a pas d'espace vide au milieu du matériau .cela prouve l'exactitude des valeurs maximale d'oxygène et de surface spécifique précédents malgré la structure est complètement instable à cause du manque sévère du carbone.

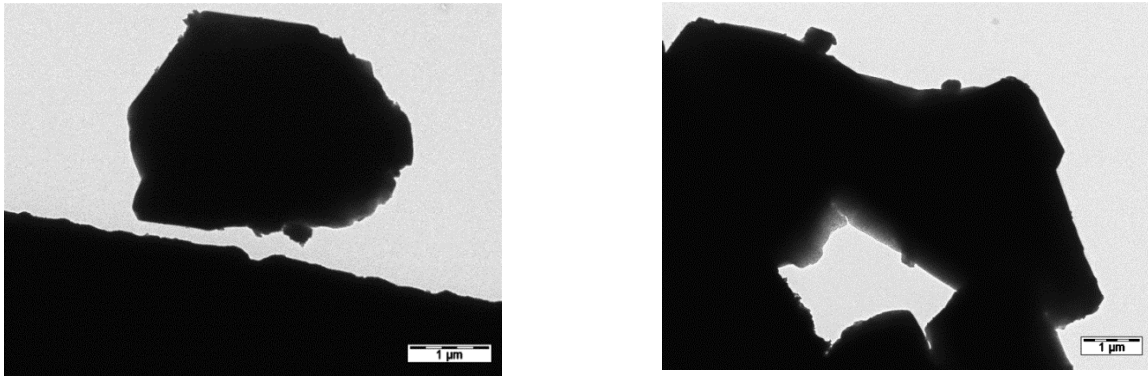


Figure 39:Image MET (C, D) de la gibbsite calcinée à 600-800 °C à 1 µm (d'alumine chi)

L'image (E) montre l'alumine kappa à 900 °C. Le matériau a une couleur moins foncée que celui d'avant (alumine chi) comme il est représenté dans l'image sa ce signifie que la condensation de la matière est diminuée et forcément ça accompagnera avec une réduction au pourcentage d'oxygène 46.96-44.36% systématiquement la surface spécifique commence la descente aussi 110-25.4 m²g⁻¹

Une autre perturbation structurale (début de transformation en alumine alpha) à cause de la réduction d'oxygène mais dans ce cas une augmentation remarquable a été faite au niveau du carbone 17.77-21.34% ; dans cette phase le carbone intervient pour corriger les défauts structural mais il ne peut pas compenser la taille de l'atome d'oxygène donc il joue le rôle de correcteur pas de compensateur.

Chapitre -4- Résultats et discussions

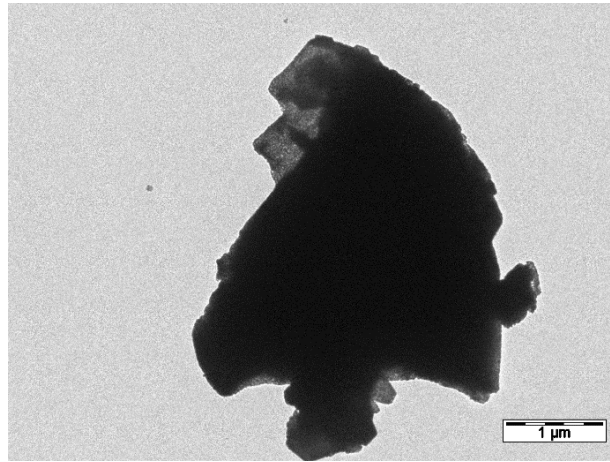


Figure 40:Image MET (E) de la gibbsite calcinée à 900

Dans l'image (F,G) de l'alumine alpha à 1000 et 1200 °C les vides sont clairement visibles en raison d'une oxygénation réduite jusqu'à ce qu'il atteigne sa valeur la plus basse 35.81%, même la surface spécifique qui suite toujours le pourcentage d'oxygène 4.0 m²g⁻¹ en plus le carbone continue d'augmenter jusqu'à la valeur la plus élevée 36.5% pour bien stabiliser la structure.

L'analyse MET de la gibbsite et ses alumines de transition montrent que

- La cause principale de création des pores est la réduction d'oxygène.
- La surface spécifique est affectée directement par la hausse ou la baisse du taux d'oxygène.

Et par contre le carbone joue le rôle de correcteur de la structure pas de compensateur d'oxygène.

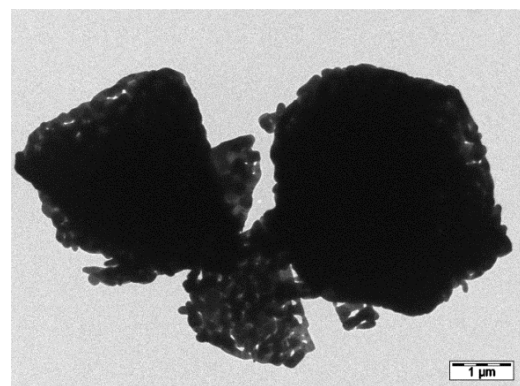
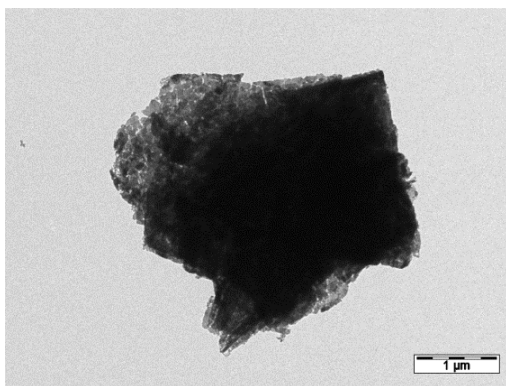
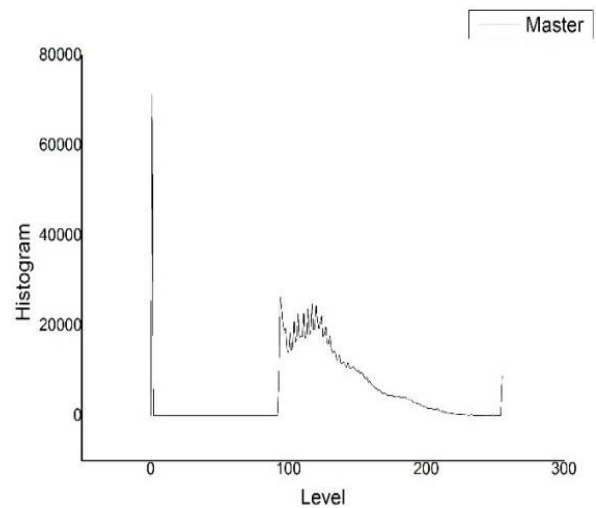
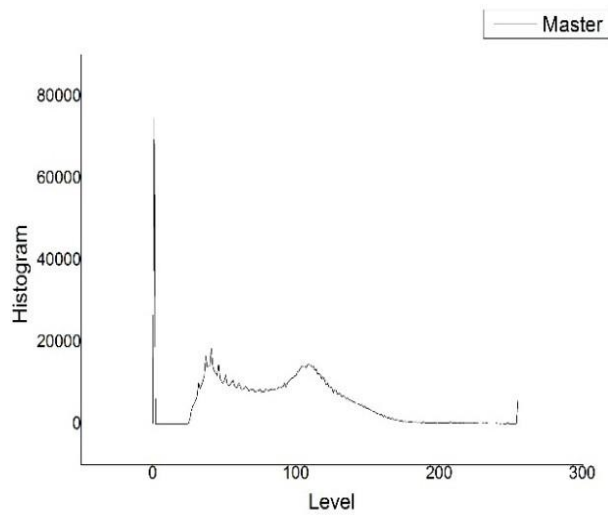
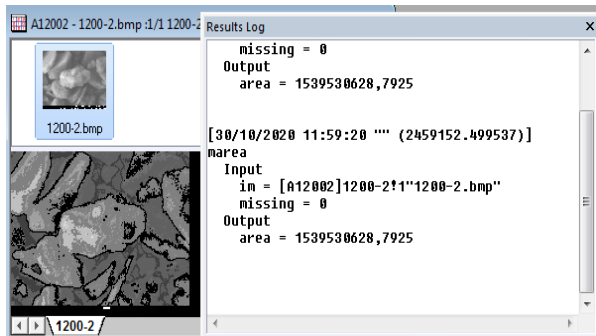
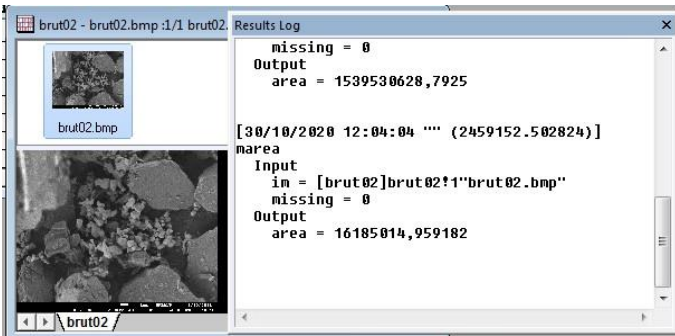
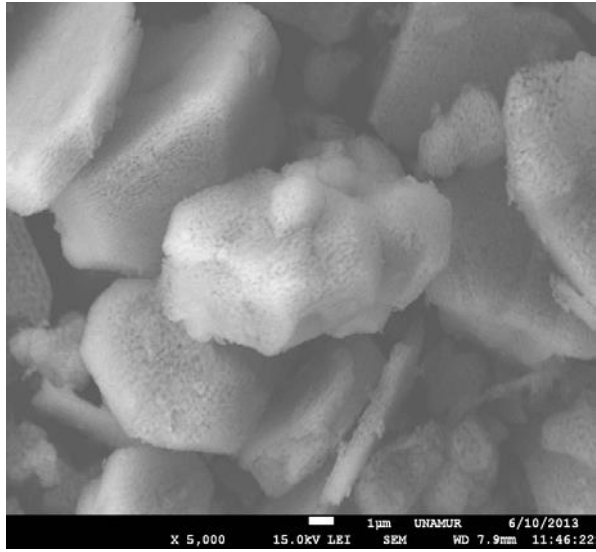
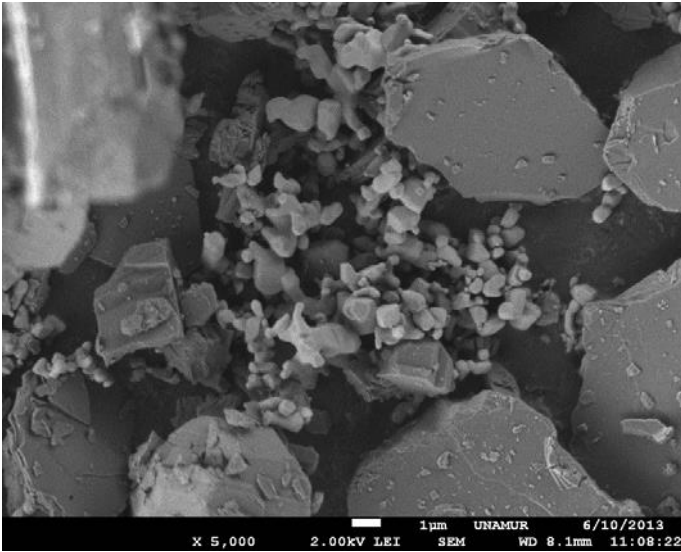


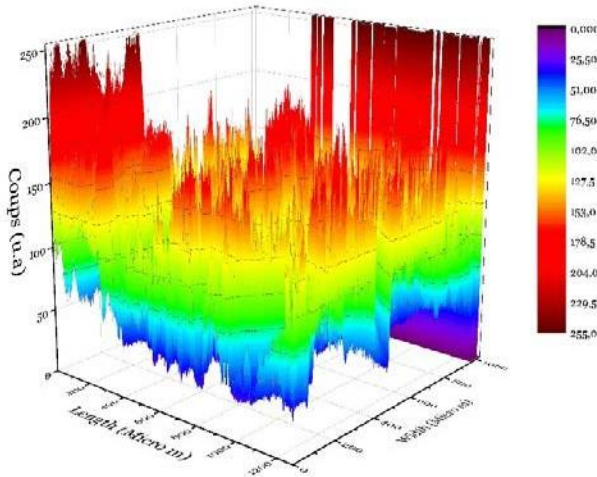
Figure 41:Image MET (F, G) de la gibbsite calcinée à 600-800 °C à 1 µm (d'alumine chi)

Chapitre -4- Résultats et discussions

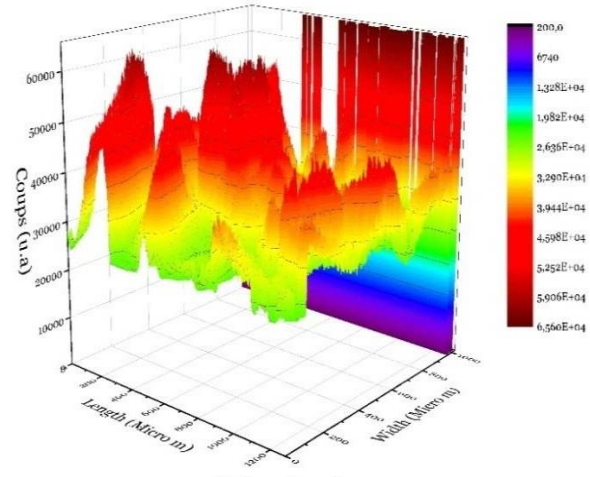
4. Résultats d'analyses MEB :



Chapitre -4- Résultats et discussions



Gibbsite



Alpha alumina

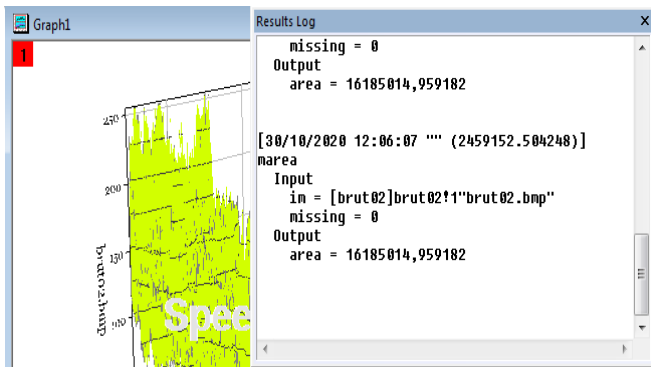


Figure 42: Image 3D de la gibbsite de départ

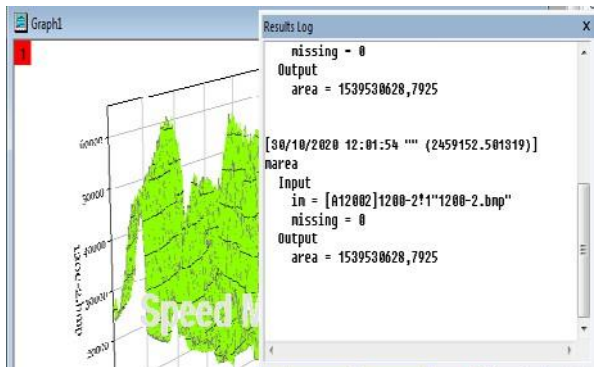


Figure 43: Image 3D de la gibbsite calcinée à 1200 °C

Area3 = 4116418745,5582

Area4 = 1695183741,2

Unité : pixel/mm exemple 300pixel/mm

A- Comme il est indiqué dans l'image (a) la gibbsite de départ prend la forme polygonale est principalement hexagonale car la présence de trois piliers de dioxyde de carbone.

B- L'image (b) montre la présence des pores résultants de la réduction d'oxygène qui sort à la fin de transformation structurale pour former la phase stable- α ; Dans ce stade on a une cohésion des atomes d'aluminium les uns avec les autres avec un intermédiaire de trois piliers de dioxydes de carbone et ce qui contribue également à former des pores et une diminution de surface avec 42 % selon les calculs de l'air de surface des images en 3D avec le logiciel de l'origine.

Conclusion générale :

- Nous concluons que le rôle de l'ensemble (carbone, oxygène) dans une matière inorganique (gibbsite et ces alumines de transitions) est très important surtout pour la stabilité d'infrastructure parce que si la teneur en carbone augmente la structure devient plus stable.
- A l'aide des analyses de caractérisations structurales nous avons découvertes que :
 - ✓ La source Principale de contamination c'est le CO₂ (IR)
 - ✓ Le taux élevé du carbone augmente la taille des cristallites
 - ✓ Le taux élevé du carbone augmente l'ordre de la structure ou la cristallisation et les molécules deviennent plus stable (joue le rôle de correcteur de structure)
 - ✓ L'excès d'oxygène inséré dans le vide interne de l'alumine chi conduit à la déformation structural – phase amorphe-
 - ✓ La réduction d'oxygène dans les alumines kappa et alpha produit des pores morphologiques (TEM)
 - ✓ Les pores créés conduit à une diminution de surface (MEB) + la surface spécifique

*Références
Bibliographiques*

Références bibliographiques

Les références de l'introduction générale

- [1] J. N. Fridlyander (ed.), Metal Matrix Composites. V.I. Kostikov and V.C. Kilin. Composite materials of the aluminium - carbon system. Springer Science+Business Media Dordrecht 1995
- [2] Antonio Carlos Vieira Coelho and all. Surface Area, Crystal Morphology and Characterization of Transition Alumina Powders from a New Gibbsite Precursor. Materials Research, Vol. 10, No. 2, 183-189, 2007. Page 183
- [3] Bee K. Gan and All. In situ X-ray diffraction of the transformation of gibbsite to α -alumina through calcinations: effect of particle size and heating rate. Journal of Applied Crystallography ISSN 0021-8898 2009. Page 697.

Les références de chapitre 1 et 2

- [1] RENAUDIN, G., Etude d'un hydroxyde simple d'aluminium: la bayerite, in Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux. 1998, Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1. p.
- [2] TISSERAND, C., Etude par chromatographie gazeuse inverse des propriétés de surface de deux formes cristallographiques d'alumines : influence de différents paramètres tels l'humidité ou le dopage en magnésie, in Mécanique, Energétique, Génie Civil et Procédés. 2007, Institut national polytechnique de Toulouse. p. 10 -11.
- [3] R. S. Zhou, R. L. Snyder, Structures and transformation mécanismes of the η , γ and θ transition aluminas, Acta Cryst. B47 (1991) 617-630.
- [4] Philippe Voisin in « Métallurgie extractive de l'aluminium », Techniques de l'ingénieur, traité matériaux métalliques, M2 340.
- [5] ŞOVAR, M.M., Du tri-isopropoxyde aux oxydes d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur : procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus 2006, CNRS, Toulouse: École doctorale : Matériaux, Structure, Mécanique. p. 17.18.19
- [6] Source: U.S. Geological Survey, Mineral Commodities Summaries, Bauxite Characteristics for Alumina Production, January 2009.

Références bibliographiques

- [7] WILSON SJ and Stacey MH. The porosity of aluminum oxide phases derived from well-crystallized boehmite: electron microscope studies. *Journal of Colloid and Interface Science* 1981; 82(2):507-517.
- [8] Jean-Louis Vignes. Society ChimiquedeFrance. <https://lelementarium.fr/product/alumines-de-transition/>. 2020.
- [9] DUBOIS, M., Modélisation mathématique d'un four rotatif de calcination d'alumine. 1996, Université du Québec a Chicoutimi. p. 46.55.
- [10] Compilation of Gallium Resource Data for Bauxite Deposits Author : USGS (consulté le 18 septembre 2021)
- [11] Gustave Noble maire, Histoire de la maison des Baux, introduction, p. VI
- [12] Baicheng, S. La bauxite [cited; Available from: <http://lycees.ac-rouen.fr/galilee/bauxite.html>
- [13] Source: U.S. Geological Survey, Mineral Commodities Summaries, Bauxite Characteristics for Alumina Production, January 2009.
- [14] Source: U.S. Geological Survey, Mineral Commodities Summaries, Bauxite Characteristics for Alumina Production, January 2009.
- [15] M. SCHUBERT, T.E. Tiwald, C.M. Herzinger, *Physical Review B*, 61(12) March 2000; 8187-8201.
- [16] Hill R J. *Hydrogen atoms in boehmite: A single crystal X-ray diffraction and molecular orbital study*. *Clays and Clay Minerals* 29 (1981) 435-445. Locality: Tveidalen, Langesundsfjorden, Norway. database_code_amcsd 0019146
- [17] BOKHIMI X, Toledo-Antonio J A, Guzman-Castillo M L, Hernandez-Beltran F. *Relationship between crystallite size and bond lengths in boehmite*. *Journal of Solid State Chemistry* 159 (2001) 32-40. Locality: synthetic. Sample: preparation. database_code_amcsd 0014002
- [18] T.KOGURE, *Dehydration sequence of gibbsite by electron beam irradiation in a TEM*, *Am. Ceram. Soc.* 1999; 82:716-720
- [19] H.C. STUMPF, A.S. Russel, J.W. Newsome, C.M Tucker, *Thermal transformations of aluminas and alumina hydrates* *Ind, Eng. Chem.* 1950; 42:1398-1403

Références bibliographiques

Les références des chapitres 3 et 4

- [1] DJELLOUL Abd-el-Kader and BOUMAZA Abdecharif, Peculiarity of the cathodoluminescence of Alpha-Alumina Prepared by Calcinations of Gibbsite Powder or Generated by Oxidation of a Metallic FeCrAl Alloy. www.intechopen.com, Cathodoluminescence.
- [2] P. Griffiths ET J.A. de Haseth, Fourier Transform Infrared Spectrometry, Wiley-Blackwell, 2007,
- [3] C.N. Banwell ET E.M. McCash, Fundamentals of Molecular Spectroscopy, McGraw-Hill, 1994, 4^e éd.
- [4] D.A.Skoog, J.F.Holler ET S.R.Crouch, Principles of Instrumental Analysis, Etats-Unis, Cengage learning, 2017, 959 p.
- [5] T. Lucatoro ET R. Celotta, Advances in Surface Science, Londres, Academic Press, 2001, 454 p.
- [6] J. C. Vickerman ET I. S. Gilmore, Surface Analysis : The Principal Techniques, Wiley, 2009, 686 p.
- [7] A. W. Czanderna, Methods of Surface Analysis, Amsterdam, Netherlands, Elsevier, 1984, 496 p.
- [8] John. F. Watts, An introduction to surface analysis by XPS and AES, West Sussex, John Wiley & Sons Ltd, 2003, 212 p
- [9] Paul Van Der Heide, X-ray Photoelectron spectroscopy: An introduction to Principles and Practices, États-Unis, John Wiley & Sons, 2011, 264 p.
- [10] Claude Esnouf, Caractérisation microstructurale des matériaux : analyse par les rayonnements X et électronique, PPUR Presses polytechniques, 2011, 579 p.
- [11] John Rodenburg, « A record-breaking microscope », Nature, vol. 559, 335-334 p. juillet 2018, 18
- [12] E. Abbe, « Beiträge zur Theorie des Mikroskop und mikroskopischen Wahrnehmung », a für mikroskopische Anatomie, vol. 9, 1873, p. 413-468
- [13] Reimer 1993, p. 136.
- [14] Electron microprobe analysis: Merging of discoveries in physics chemistry and microscopy, p. 19, department of geologies, university of Wisconsin-Madison.
- [15] « Dossier saga science -Cellule animale », sur www.cnrs.fr.

Références bibliographiques

- [16] P.Hortolà Evaluating the Use of Synthetic Replicas for SEM Identification of Bloodstains (with Emphasis on Archaeological and Ethnographic Artifacts), Microscopy and Microanalysis 21,2015,p.1504-1513

Résumé

Résumé

La présence du carbone dans la gibbsite et ses alumines de transitions entraînant un problème réel sans explication logique pour de son existence, car dans certaines étapes les ratios est même plus de 30 %. Les analyses FTIR montrent que la principale source de ce dernier est le dioxyde de carbone à travers les groupes tétra et octaédriques. Après avoir suivi le parcours de carbone l'analyse XPS explique qu'il s'agit des pourcentages très spécifiques dans toutes les étapes de transformations; Cela signifie qu'il peut déterminer avec précision l'intervalle de chaque transformation. Non seulement cela, mais les analyses TEM ont montré que c'est un élément très important pour la cohérence de la structure moléculaire à différents stades.

Abstract

The presence of carbon in gibbsite and its transition aluminas causing a real problem without logical explanation for its existence, because in some stages the ratio is even more than 30%. FTIR analyses show that the main source of the latter is carbon dioxide through the tetra and octahedral groups. After following the carbon pathway the XPS analysis explains that these are very specific percentages in all stages of transformations; this means that it can accurately determine the range of each transformation. Not only that, but TEM analysis has shown that this is a very important element for the coherence of the molecular structure at different stages.

ملخص

يتسبب وجود الكربون في الجيبسيت و الوميناته الانتقالية في حدوث مشكلة حقيقية مع عدم وجود تفسير منطقي لوجوده , لأنه في مراحل معينة تكون النسب أكثر من 30 بالمائة .

تظهر تحليلات FTIR أن المصدر الرئيسي لهذا الأخير هو ثاني أكسيد الكربون في جميع مراحل التحول , يوضح تحليل PSX أن هذه النسب المئوية محددة جدا في جيبسيت وأيضا في كل المونياته الانتقالية , هذا يعني انه يمكن تحديد الفاصل الزمني لكل تحويل بدقة , ليس ذلك فحسب , بل أظهرت تحليلات TEM أنه عنصر مهم جدا لاتساق التركيب الجزيئي في مراحل مختلفة .