



HAL
open science

Étude de la décomposition thermique de l'alun d'ammonium

Francis Mauss

► **To cite this version:**

Francis Mauss. Étude de la décomposition thermique de l'alun d'ammonium. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1994. Français. NNT : 1994INPG4206 . tel-00843838

HAL Id: tel-00843838

<https://theses.hal.science/tel-00843838>

Submitted on 12 Jul 2013

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

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

THESE

Présentée par

Francis MAUSS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE
L'ALUN D'AMMONIUM**

Soutenue à Saint-Etienne le 16 septembre 1994

COMPOSITION du JURY

Monsieur	M SOUSTELLE	Président
Messieurs	M. MURAT A. NEGRO	Rapporteurs
Messieurs	B. GUILHOT J.M. MISSIAEN J. SAPPEI	Examineurs

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

N° d'ordre 0113 CD

THESE

Présentée par

Francis MAUSS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

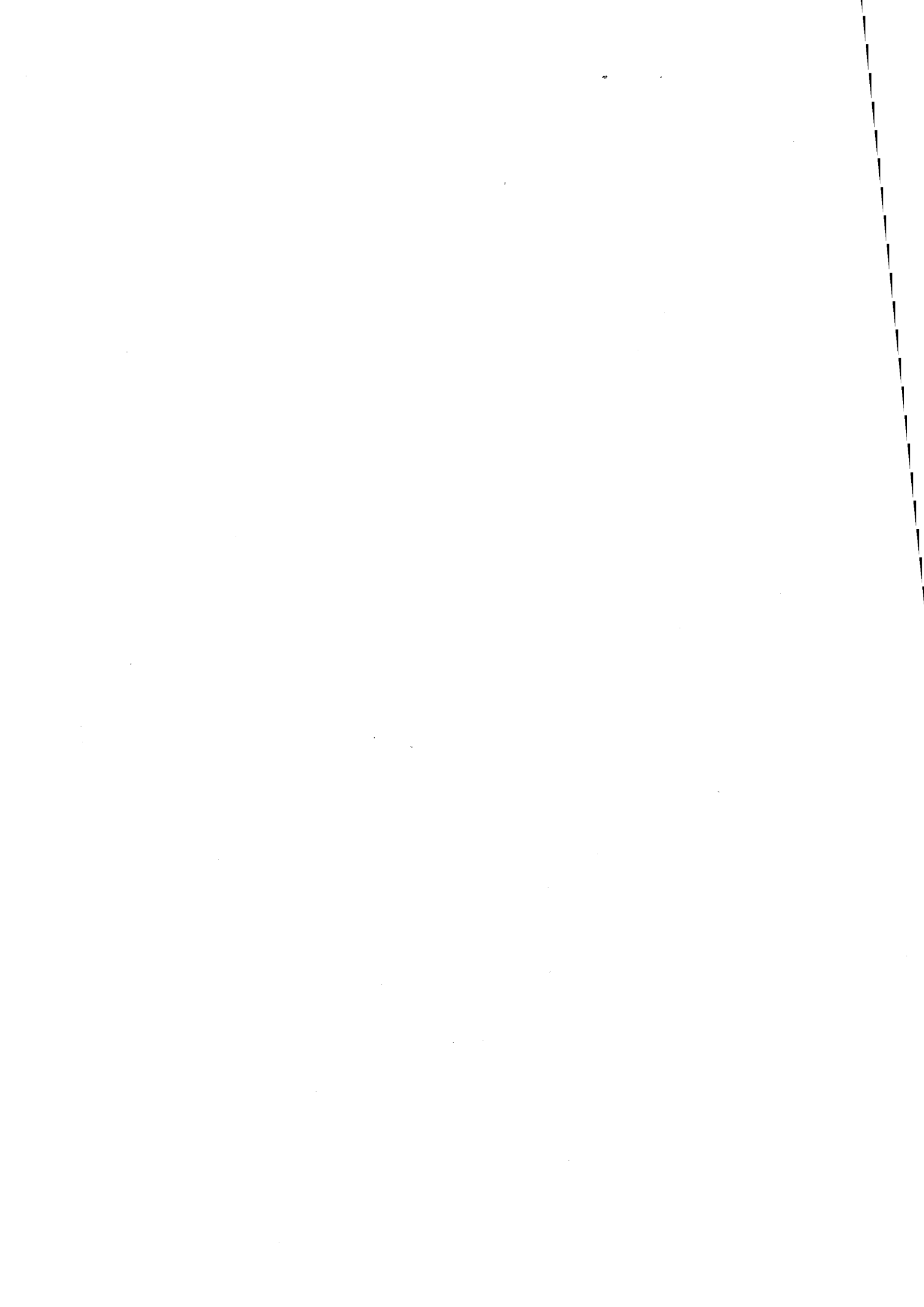
**ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE
L'ALUN D'AMMONIUM**

Soutenu à Saint-Etienne le 16 septembre 1994

COMPOSITION du JURY

Monsieur	M SOUSTELLE	Président
Messieurs	M. MURAT A. NEGRO	Rapporteurs
Messieurs	B. GUILHOT J.M. MISSIAEN J. SAPPEI	Examineurs

Thèse préparée au Centre "Sciences des Processus Industriels et Naturels"



Cette thèse a été réalisée au Centre de Sciences des Processus Industriels et Naturels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur le Professeur M. Soustelle pour m'avoir accueilli à mon arrivée en thèse dans son laboratoire et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse.

Que Monsieur B. Guilhot trouve ici le témoignage de ma reconnaissance pour avoir dirigé ce travail et pour ses nombreux conseils.

Je tiens également à adresser tous mes remerciements à Monsieur J.M. Missiaen pour son aide précieuse, ses encouragements et sa grande disponibilité.

Mes remerciements vont aussi à Messieurs M. Murat et A. Negro pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse et membres du jury.

Je suis très reconnaissant à Monsieur J. Sappei de la société Baïkowski qui, en participant à ce jury, a porté un regard d'industriel sur l'objet de mon travail.

Je remercie tout particulièrement Mademoiselle N. Berne pour sa contribution à la réalisation de ce mémoire et sa grande disponibilité.

Enfin, je ne saurai oublier toutes les personnes du Centre SPIN mais également d'autres départements ("Céramique" par exemple) ou de services (MEB, MET) qui par leur gentillesse et leur aide ont contribué à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

Introduction	1
CHAPITRE I : Les produits de la décomposition de l'alun et les techniques expérimentales	3
I. L'alun d'ammonium hydraté $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}$	3
I.1. Présentation et obtention de l'alun d'ammonium hydraté	3
I.2. Structure et propriétés de l'alun d'ammonium hydraté	5
II. L'alun d'ammonium anhydre $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$	9
II.1. Préparation de l'alun anhydre	9
II.2. Structure et propriétés de l'alun anhydre	9
III. Le sulfate d'aluminium anhydre	12
III.1. Préparation du sulfate d'aluminium anhydre	12
III.2. Structure et propriétés du sulfate d'aluminium anhydre	12
IV. Les alumines	14
IV.1. Préparation des alumines	14
IV.2. Brefs rappels bibliographiques sur la structure et les propriétés physico-chimiques des alumines	14
V. Les techniques expérimentales	16
V.1. Techniques de préparation des échantillons	16
V.2. Techniques d'analyses thermiques	18
V.3. Techniques d'analyses structurales et morphologiques	19
V.4. Autres techniques d'analyse	21
Bibliographie	22
CHAPITRE II : Déshydratation de l'alun. Partie expérimentale	25
I. Données bibliographiques sur la déshydratation de l'alun d'ammonium	25
II. Déshydratation sous pression de vapeur d'eau pure	27

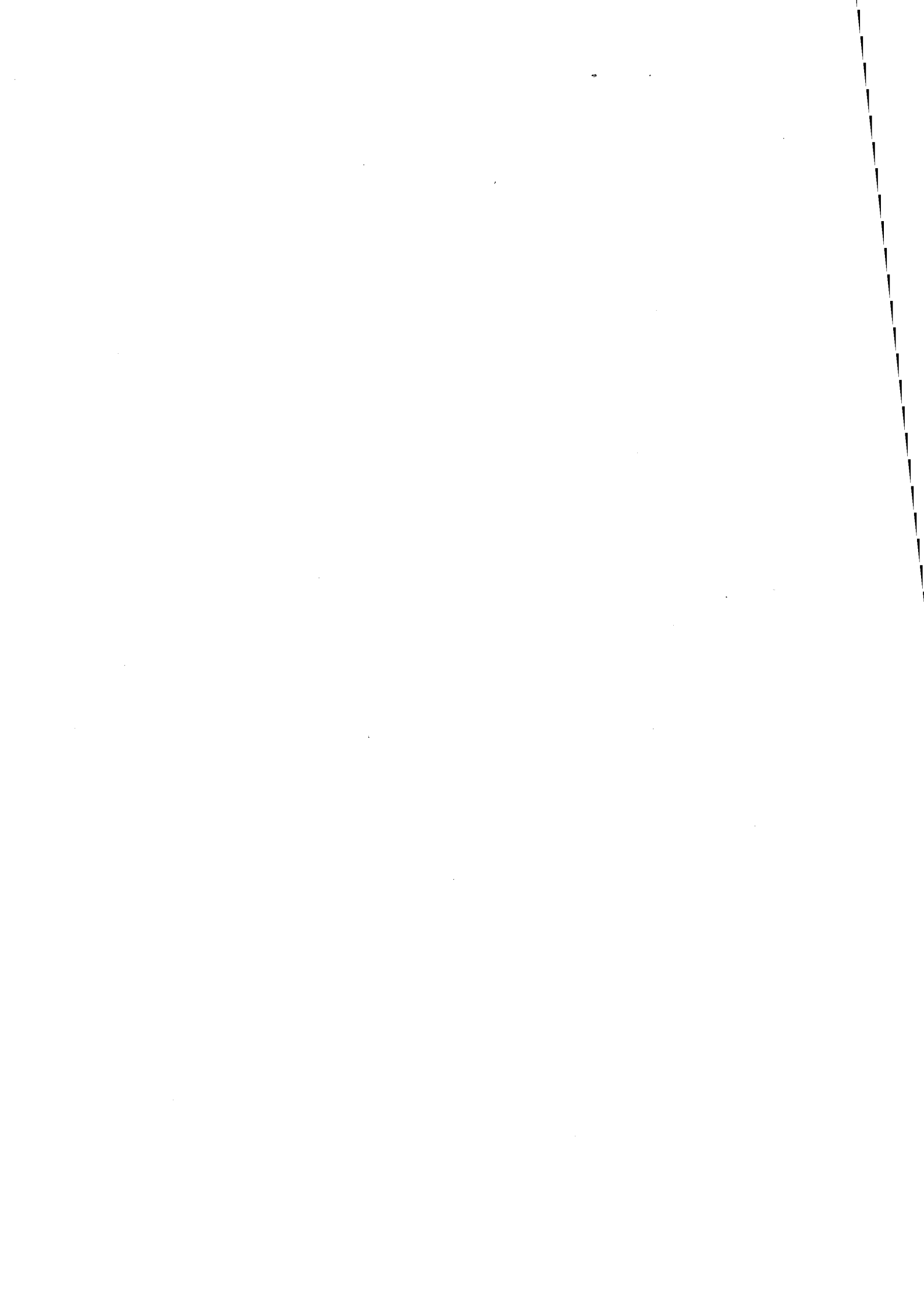
III. Déshydratation sous pression d'argon en T.G.-D.S.C.	33
III.1. Déshydratation sous balayage d'argon	33
III.2. Déshydratation sous pression d'argon statique	35
<i>III.2.1. Déshydratation sous de "faibles" pressions d'argon</i>	35
<i>III.2.2. Déshydratation sous de "fortes" pressions d'argon</i>	37
<i>III.2.3. Déshydratation sous des pressions intermédiaires d'argon</i>	45
IV. Conclusion sur l'étude de la déshydratation	51
Bibliographie	51

CHAPITRE III : Déshydratation de l'alun : Analyse des résultats	
Expériences complémentaires	
Essai d'interprétation	53
I. Influence de la pression d'argon sur la déshydratation de l'alun	53
I.1. Relation pression d'argon - pression de vapeur d'eau lors de la cristallisation de l'amorphe "faible" pression	53
I.2. Cas des "faibles" et "fortes" pressions d'argon	53
<i>I.2.1. Transformation de l'alun hydraté en amorphe "faible" et "forte" pressions</i>	53
<i>I.2.2. Transformation des amorphes "faibles" et "fortes" pressions en anhydre</i>	54
<i>I.2.3. Remarques sur la texture et la structure des amorphes</i>	55
I.3. Cas des pressions intermédiaires	55
<i>I.3.1. Analyse thermique</i>	55
<i>I.3.2. Caractéristique des produits formés sous pression intermédiaire d'argon</i>	57
II. Diffusion de la vapeur d'eau à travers le solide	57
II.1. Mise en évidence du problème de diffusion de la vapeur d'eau et influence de la pression d'argon sur cette diffusion	57
<i>II.1.1. Influence de la granulométrie</i>	62
<i>II.1.2. Influence de la vitesse de montée en température</i>	62
<i>II.1.3. Influence de la quantité de produit</i>	62

II.2. Interprétation et discussion	65
III. Mécanismes de déshydratation de l'alun. Interprétation du rôle de la pression d'argon	65
III.1. Déshydratation sous "faible" pression d'argon (mécanisme M ₁)	66
III.2. Déshydratation sous "forte" pression d'argon	67
III.2.1. Formation d'eau liquide (mécanisme M ₂)	67
III.2.2. Formation d'un alun "liquide" ou alun fondu (mécanisme M' ₂)	68
III.3. Déshydratation sous pression intermédiaire d'argon	68
IV. Intepétation de la pression critique de vapeur d'eau P _c	68
V. Conclusion	72
Bibliographie	72
CHAPITRE IV : Décomposition de l'alun en alumine	73
I. Bibliographie	73
II. Partie expérimentale et discussion	75
II.1. Influence du gaz environnant	75
II.1.1. Décomposition de l'alun d'ammonium sous air statique	75
II.1.2. Décomposition de l'alun d'ammonium sous vide dynamique (6 Pa)	76
II.1.3. Décomposition de l'alun d'ammonium sous balayage d'air	77
II.2. Etude de la décomposition de l'alun sous différentes pressions d'argon statique en A.T.G.	78
II.3. Décomposition sous "vide dynamique" en A.T.G.	81
II.3.1. Décomposition sous "vide dynamique" avec une pression résiduelle d'air inférieure à 6 Pa	81
II.3.2. Décomposition sous "vide dynamique" avec une pression résiduelle d'air inférieure à 1500 Pa	85
II.3.3. Influence du changement de pression résiduelle d'air lors de la décomposition de l'alun sous "vide dynamique"	89

II.3.4.	<i>Influence de la pression résiduelle d'air sur la décomposition de l'alun</i>	93
II.3.5.	<i>Analyse des résultats</i>	94
II.3.6.	<i>Conclusion</i>	98
II.4.	Décomposition sous balayage gazeux en A.T.D.	98
II.4.1.	<i>Influence de la nature du gaz de balayage</i>	98
II.4.2.	<i>Influence de la nature du solide initial</i>	99
III.	Conclusion	100
	Bibliographie	102
	CHAPITRE V : Obtention et caractérisation des alumines γ et α issues de l'alun d'ammonium	103
I.	Etude bibliographique	103
I.1.	Etudes de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ de l'alumine issue de l'alun d'ammonium ou du sulfate d'aluminium	103
I.1.1.	<i>Aspect cinétique</i>	103
I.1.2.	<i>Aspect textural et morphologique</i>	103
I.1.3.	<i>Aspect structural</i>	104
I.2.	Les défauts dans les alumines α	104
II.	Etude expérimentale de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ de l'alumine issue de l'alun	105
II.1.	Caractérisation des produits initiaux pour l'obtention des alumines	105
II.2.	Préparation des alumines γ	107
II.3.	Caractérisation des alumines γ	107
II.4.	Evolution de la surface spécifique de deux alumines A850 et C850 en fonction de la durée de calcination à 1150°C	110
II.5.	Analyse des résultats et discussion	110
III.	Les alumines α	111
III.1.	Obtention des alumines α	111
III.2.	Caractérisation des alumines α	112

<i>III.2.1. Spectrométrie infra-rouge</i>	112
<i>III.2.2. Thermoluminescence (T.L.)</i>	114
III.3. Analyse des résultats et discussion	116
IV. Conclusion et perspectives	118
Bibliographie	118
Conclusion générale	121
ANNEXES :	
Annexe 1 : Schéma du procédé "alun" (selon CRICERAM)	123
Annexe 2 : Impuretés de l'hydrate d'alumine Bayer, de l'alun d'ammonium et de différentes alumines α commerciales	125
Annexe 3 : Modes de vibration de la molécule d'eau et de l'ion sulfate	127
Annexe 4 : Expression du gradient de pression de gaz en isotherme à la température T à un instant t en fonction de la vitesse de réaction à cet instant	129



Introduction

L'alumine est un matériau fort répandu et très utilisé. Sa production mondiale dépasse les 30 millions de tonnes par an. Son importance n'est donc plus à démontrer. Le terme alumine englobe des composés chimiques de formule Al_2O_3 hydratés ou anhydres.

Les procédés d'élaboration des alumines sont nombreux. Les alumines anhydres s'obtiennent par traitement thermique des hydrates d'alumines ou de sels d'aluminium.

Industriellement, le procédé de fabrication de l'alumine le plus connu et le plus répandu est le procédé "Bayer" du nom de son inventeur (1888) :

L'alumine hydratée $Al(OH)_3$ qui provient de l'attaque de la bauxite par de la soude, est chargée dans des fours et calcinée à haute température pour obtenir de l'alumine anhydre. Cependant, l'alumine issue de ce procédé ne présente pas une pureté chimique très élevée (sa teneur en sodium est de l'ordre de 2000 ppm) et sa principale utilisation est la production d'aluminium par électrolyse.

Le procédé "alun" permet d'obtenir des alumines de plus haute pureté (>99,98% en Al_2O_3) et de morphologie contrôlée dont les principales applications sont :

- La synthèse de saphir et rubis (à l'état naturel le rubis, dont la forme la plus estimée est dite "sang de pigeon", doit sa teinte à des traces d'oxyde de chrome et le saphir, variété bleue est coloré par de l'oxyde de cobalt; le rubis peut être obtenu artificiellement par ajout d'oxyde de chrome à l'alumine et le saphir peut être synthétisé en ajoutant à l'alumine de l'oxyde de fer et de l'oxyde de titane).
- La fabrication de céramiques translucides obtenues dans des conditions de frittage appropriées (tubes pour lampes à vapeur de sodium haute pression).
- Le polissage des métaux, des substrats (silicium, saphir), des verres en raison de leurs duretés élevées et de la dimension contrôlée des cristallites élémentaires. Dans les bandes ou disques magnétiques pour la vidéo ou l'informatique, ces alumines jouent le rôle d'agent nettoyant et polissant des têtes de lecture.

Le travail entrepris au cours de cette thèse est la compréhension du procédé de décomposition thermique de l'alun d'ammonium hydraté en alumine.

Cette décomposition se déroule en quatre grandes étapes :

- la déshydratation de l'alun d'ammonium,
- la décomposition de l'alun anhydre en sulfate d'aluminium,
- la transformation du sulfate d'aluminium en alumine γ ,
- la précipitation de la phase α de l'alumine.

Le mémoire comporte cinq parties :

- Les données bibliographiques sur l'alun d'ammonium hydraté et les différents composés de la réaction ainsi que la description des techniques expérimentales utilisées sont rassemblées dans le premier chapitre.
- Le deuxième chapitre est consacré à l'étude expérimentale de la déshydratation de l'alun d'ammonium.
- Dans le troisième chapitre, nous tentons d'interpréter les essais sur la déshydratation.
- L'étude de la décomposition de l'alun en alumine γ fait l'objet du quatrième chapitre.
- Le dernier chapitre traite de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ de l'alumine et de l'influence des conditions de déshydratation de l'alun d'ammonium sur certaines propriétés des aluminés α obtenues.

CHAPITRE I

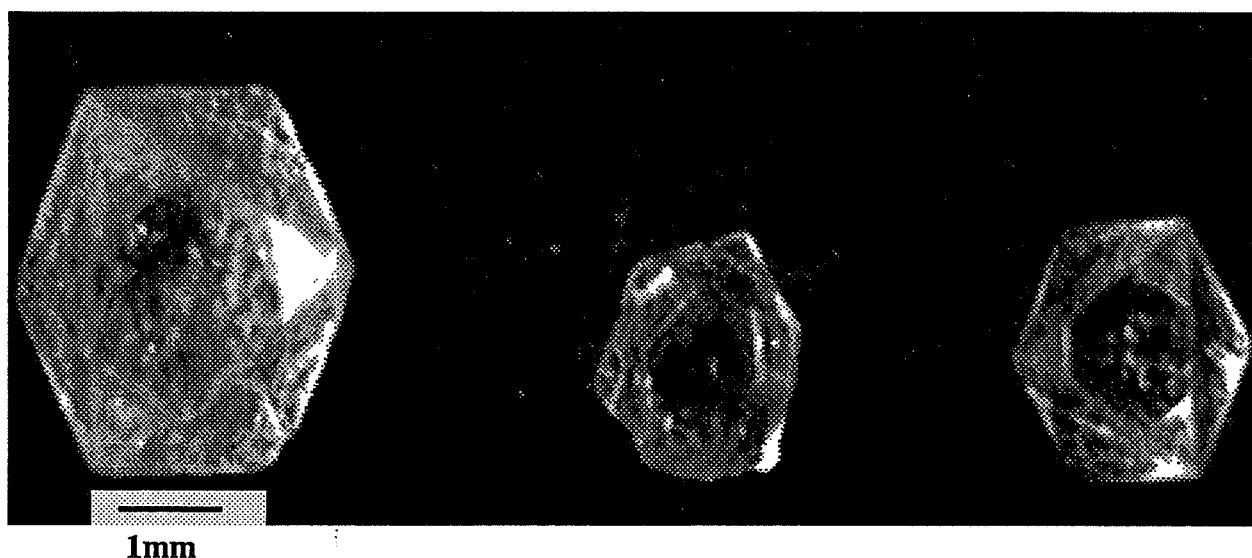
Les produits de la décomposition de l'alun et les techniques expérimentales

I. L'alun d'ammonium hydraté $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}$

I.1. Présentation et obtention de l'alun d'ammonium hydraté

L'alun d'ammonium hydraté est un sulfate double d'aluminium et d'ammonium hydraté de formule brute $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 24\text{H}_2\text{O}$. Cette formule peut être simplifiée et s'écrire $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}$. Cette écriture sera adoptée dans la suite de ce mémoire.

Le matériau de base pour la synthèse des monocristaux d'alun d'ammonium est l'hydrate d'alumine "Bayer" $(\text{Al}(\text{OH})_3)$ (procédé Criceram) mais peut être également les deux sulfates d'aluminium et d'ammonium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (procédé Baïkowski). Les deux procédés consistent à précipiter l'alun d'ammonium hydraté en solution (aqueuse). La maîtrise de la pureté de cet alun est très importante. Minimiser le taux d'impureté revient bien entendu à utiliser les matières premières les plus pures. Dans le cas de la préparation de l'alun à partir d'hydrate d'alumine, les industriels ont remarqué que les impuretés de celui-ci provoquent des couleurs indésirables dans le produit fini. Le schéma du procédé "alun" selon Criceram est donné en annexe (1). Nous pouvons le décrire sommairement : de l'hydrate d'alumine "Bayer" est dissout à chaud dans de l'acide sulfurique en présence d'ammoniaque de manière à obtenir une solution saturée en alun d'ammonium. Des germes d'alun sont ajoutés à la solution chaude tout en diminuant la température pour provoquer la précipitation de l'alun d'ammonium hydraté. Le procédé de cristallisation permet d'obtenir des monocristaux réguliers .



Photographie des grains d'alun de départ.

En maîtrisant entre autre la température de cristallisation et en effectuant plusieurs cycles de lavage et de filtration lors de la cristallisation, le taux d'impureté de l'alun d'ammonium peut être minimisé. Après calcination, l'alumine obtenue présente un taux de pureté variant de 99,98 % à 99,999 %.

Les principales impuretés de l'alun d'ammonium ainsi que la teneur en impuretés des trois types d'alumine commerciale AS1, AS2 et AS3 sont rassemblées dans l'annexe (2)

Les impuretés de l'alun d'ammonium peuvent être classées en fonction de la charge de l'ion.

1. Les ions monovalents (ex. Na^+ et K^+)

Ces ions peuvent former des aluns. Pour s'incorporer dans le réseau de l'alun d'ammonium, leurs tailles doivent être relativement proches de celles de l'ammonium :

$$r(\text{K}^+) = 0,133 \text{ nm}, \quad r(\text{Na}^+) = 0,100 \text{ nm}, \quad r(\text{NH}_4^+) = 0,150 \text{ nm}.$$

L'ion potassium est isomorphe de l'ion ammonium et a tendance à syncristalliser avec l'alun d'ammonium. Ceci en fait l'impureté la plus difficile à éliminer et les industriels veillent à se procurer des matières premières en contenant une teneur minimale.

Le sodium ne se substitue pas à l'ion ammonium dans le réseau de l'alun et reste dans les eaux mères.

2. Les ions divalents (ex. Ca^{++} , Fe^{++})

Ils peuvent s'insérer dans le réseau de l'alun d'ammonium en créant des lacunes. En pratique, ce phénomène est limité.

3. Les ions trivalents (ex. Ga^{+++} , Cr^{+++})

Ces ions peuvent se substituer à l'aluminium. Par ajustement du pH de la solution d'alun, il est possible de précipiter l'hydroxyde de gallium (1). Le chrome peut se substituer à l'aluminium mais sa teneur est faible.

D'autres éléments tels la silice et le titanate sont présents dans la solution d'alun sous forme de colloïdes très fins et peuvent être piégés dans le réseau sous forme d'inclusions, en particulier lorsque la vitesse de cristallisation est rapide.

I.2. Structure et propriétés de l'alun d'ammonium hydraté

L'alun d'ammonium hydraté présente un diffractogramme de rayons X dont l'indexation des raies correspond à la fiche ASTM n° 7-22 du sulfate d'aluminium et d'ammonium hydraté (Tschermitite). Il cristallise dans le système cubique avec pour paramètre de maille $a = 1,224$ nm. L'alun d'ammonium, comme toute la famille des aluns de formule $M^I M^{III} (SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, avec $M^I = K, NH_4, Rb$ et $M^{III} = Al, Cr, Fe$ par exemple, appartient au groupe de symétrie moléculaire T_H^6 (groupe spatial Pa3). Leur maille élémentaire contient 4 molécules. La position des groupements dans la maille cubique est la suivante (2) :

- les ions trivalents (Al^{3+} dans notre cas) se disposent au sommet d'un cube à face centrée ;
- les ions monovalents (NH_4^+) se répartissent également au sommet d'un cube à face centrée mais décalés par rapport aux premiers d'une demi-longueur de diagonale ;
- les molécules d'eau se répartissent par moitié autour de NH_4^+ et par moitié autour de Al^{3+} . Elles forment un octaèdre régulier autour de ces ions.

Les aluns peuvent présenter les structures désignées par les lettres α , β et γ suivant la taille de l'ion monovalent et la position des groupements SO_4^{2-} dans la maille cubique.

La structure α est typique d'ions monovalents de taille moyenne (K^+ , NH_4^+ par exemple). La structure β correspond à des aluns d'ions monovalents de taille importante (Cs^+ par exemple). La structure γ est relative à des aluns d'ions monovalents de petite taille (Na^+).

L'alun d'ammonium est isomorphe de l'alun de potassium (structure α). La figure I.1. donne une représentation d'une structure de type α et de type γ (3).

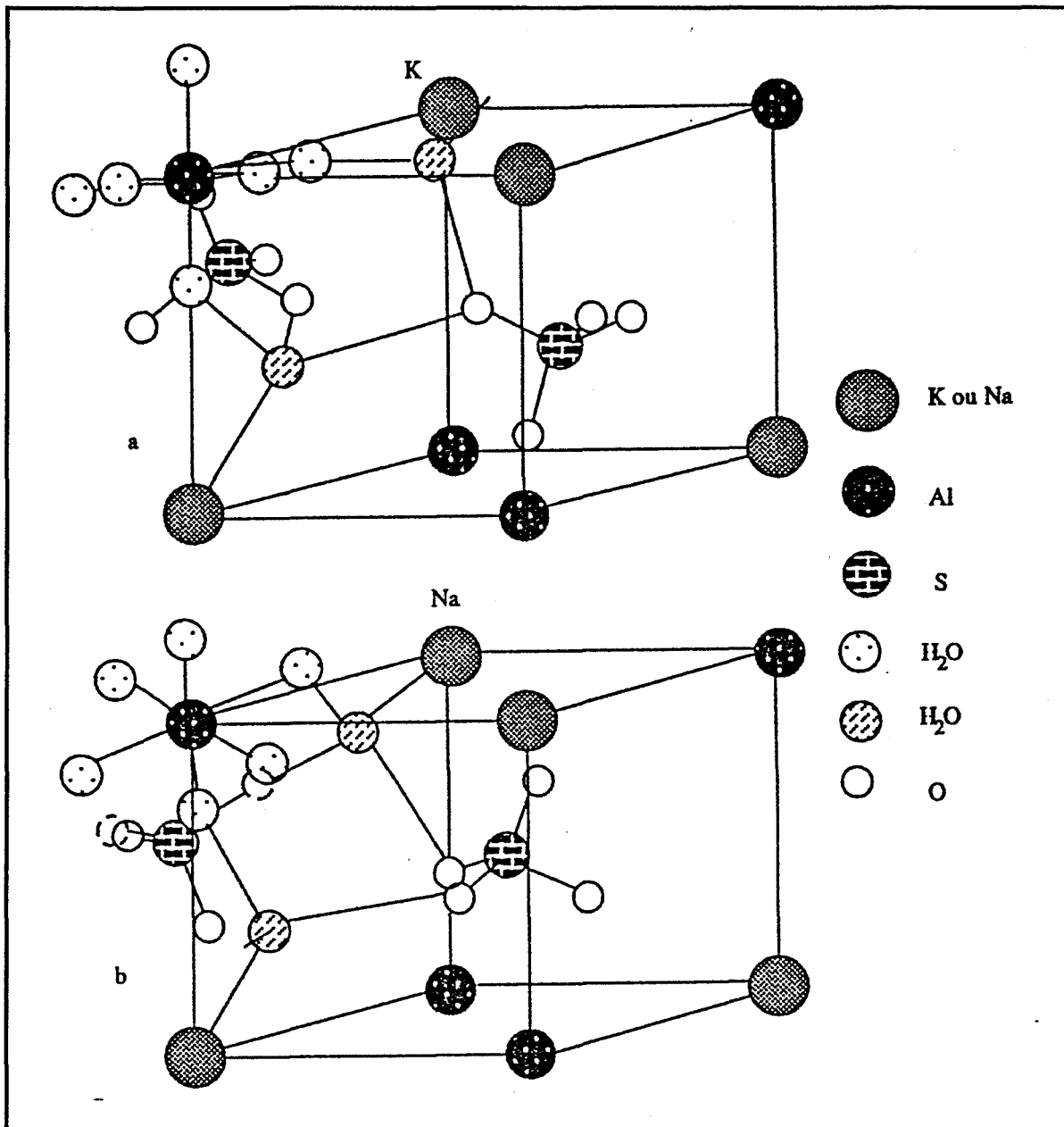


Figure I.1:

a: structure α (cas de l'alun d'ammonium et de potassium)

b: structure γ (cas de l'alun de sodium)

(D'après H. Lipson (3))

Des liaisons de type hydrogène s'établissent entre les molécules d'eau entourant un atome monovalent et les molécules d'eau liées à un atome trivalent. De même, il existe des liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau et l'oxygène d'un groupement SO_4^{2-} (4) comme le montre la figure I.2.

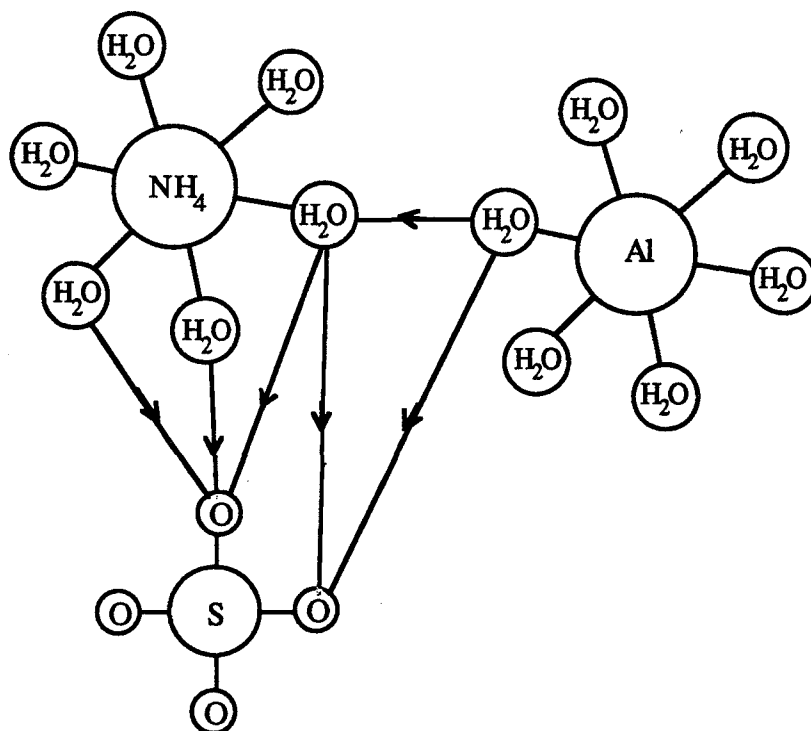


Figure I.2:
Liaisons hydrogènes entre les différentes molécules d'eau et le groupement sulfate dans l'alun d'ammonium
(D'après H. Lipson et C.A. Beevers)

Verkatesh G.M. et coll. (6) ont étudié les spectres infra-rouge de différents aluns de potassium, ammonium et rubidium hydratés. A l'aide de leurs travaux nous pouvons donner une interprétation du spectre de l'alun d'ammonium hydraté que nous avons réalisé (figure I.3).

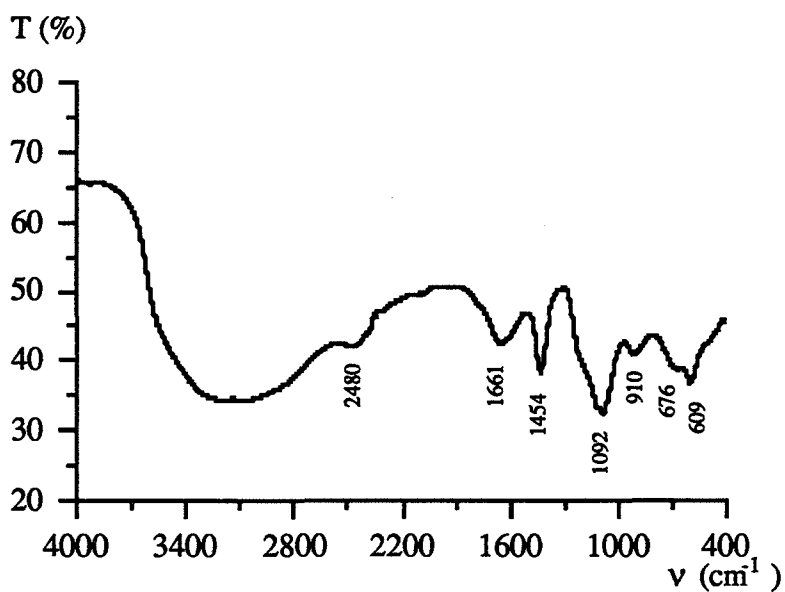


Figure I.3:
Spectre I.R. de l'alun d'ammonium hydraté

Les bandes d'absorption observées proviennent des vibrations des groupements SO_4^{2-} et NH_4^+ ainsi que des vibrations des différentes liaisons des deux types de molécule d'eau.

Le groupement SO_4^{2-} libre appartient au groupe de symétrie T_d et possède 4 modes de vibration (annexe 3): ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4 .

Seules les vibrations ν_3 et ν_4 sont actives en I.R dans l'ion libre.

Dans les aluns, l'ion sulfate possède une symétrie C_{3v} . Il est alors possible de déceler ν_1 et ν_2 . Les modes ν_3 et ν_4 quant à eux dégénèrent. Cependant l'intensité de ces bandes va dépendre du champ cristallin. Dans le cas de l'alun d'ammonium hydraté l'effet du champ cristallin n'est pas appréciable et on n'observe finalement que les bandes ν_3 et ν_4 .

Les molécules d'eau dans les aluns présentent des liaisons hydrogènes entre elles et par l'intermédiaire de leur atome d'oxygène des liaisons avec les ions métalliques. L'effet de ces liaisons est un abaissement des fréquences de vibration de valence des liaisons O-H. Le recouvrement des vibrations ν_1 et ν_3 des différentes molécules d'eau est responsable de l'observation d'une large bande d'absorption entre 3500 et 2800 cm^{-1} .

J.P. Mathieu et coll. (7) ont étudié les fréquences fondamentales de vibration de l'ion NH_4^+ . Comme l'ion SO_4^{2-} il possède la symétrie d'un tétraèdre régulier.

Finalement selon Verkatesh et coll. l'attribution des bandes d'absorption est la suivante:

Fréquence (cm^{-1})	Attribution
3500-2800	vibrations de valence des liaisons des molécules d'eau (ν_1 et ν_3) et des ions ammoniums (ν_3)
2480	combinaison de plusieurs vibrations (non précisée par les auteurs)
1600	vibration de déformation (ν_2) des molécules d'eau
1450	vibration de déformation (ν_4) des ions ammoniums
1100	vibration de valence ν_3 des ions sulfates
910	vibration due aux liaisons $\text{H}_2\text{O}-\text{Al}$
680	vibration due aux liaisons $\text{H}_2\text{O}-\text{Al}$
610	vibration de déformation ν_4 des ions sulfates

La densité de l'alun d'ammonium déterminé par Haussühl (8) est: 1,642

II. L'alun d'ammonium anhydre $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$

II.1. Préparation de l'alun d'ammonium anhydre

L'alun d'ammonium anhydre s'obtient par déshydratation de l'alun à une température supérieure à 200°C . Dans notre cas (voir également chapitre "techniques de préparation"), l'alun est, soit déshydraté dans un four tubulaire sous atmosphère contrôlée, soit dans un réacteur permettant d'opérer sous "vide" ou sous de fortes pressions de vapeur d'eau. Le produit sera maintenu dans un dessiccateur sous vide ou sera directement analysé pour éviter sa réhydratation.

II.2. Structure et propriétés de l'alun anhydre

L'alun d'ammonium anhydre présente un diffractogramme de rayons X dont l'indexation des raies correspond à la fiche ASTM n° 23-1. Il cristallise dans le système hexagonal avec pour paramètres de maille $a = 0,474 \text{ nm}$ et $c = 0,828 \text{ nm}$. La maille élémentaire contient 1 molécule.

Son groupe de symétrie est D_3^2 . L'alun d'ammonium anhydre est isomorphe de l'alun de potassium anhydre (9).

Les groupements se positionnent de la manière suivante dans la maille (10) (voir figure I.4.) :

- aux sommets du parallélépipède se placent les groupements NH_4^+ (atome monovalent M^I) ;
- au milieu des arêtes les plus longues du parallélépipède se trouve un ion Al^{3+} (atome trivalent M^{III}) ;
- les groupements SO_4 forment des tétraèdres qui se trouvent dans la maille au tiers et deux-tiers de la diagonale du parallélépipède.

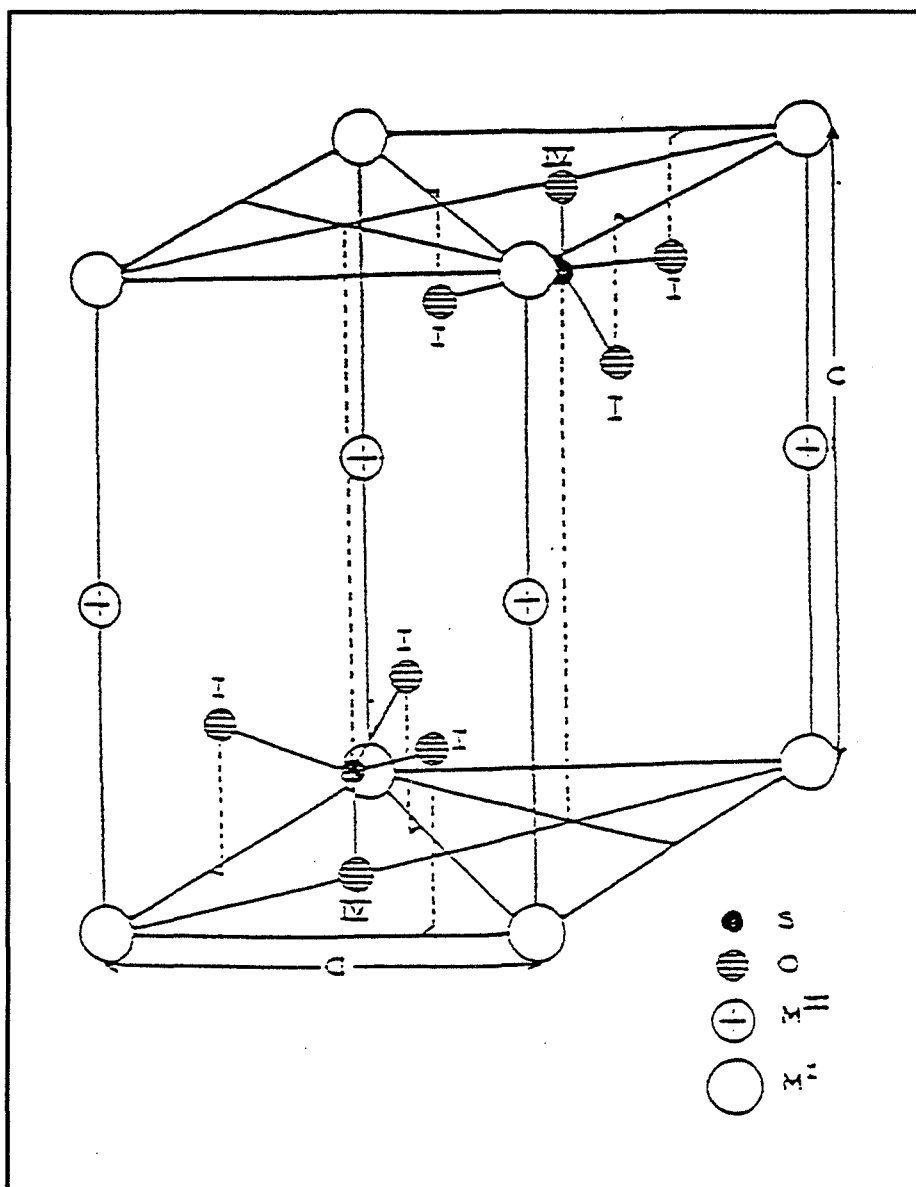


Figure I.4:
Maille élémentaire des aluns anhydres hexagonaux
 (D'après P. Couchot, R. Mercier et J. Bernard (10))

L'étude des spectres de vibration de composés du type $M^I M^{III} (SO_4)_2$ a été effectuée par différents auteurs (10, 11).

P. Couchot et coll. (10) ont étudié les spectres de vibration de l'ion sulfate dans une série d' aluns.

Les bandes d'absorption (en dessous de 1400 cm^{-1}) du spectre de l'alun d'ammonium anhydre que nous avons réalisé (figure I.5) sont d'après ces auteurs interprétés à partir des vibrations de l'ion sulfate de la manière suivante:

Fréquence (cm ⁻¹)	Attribution
1243	mode de vibration ν_3 (2)
1130	mode de vibration ν_3 (1)
1075	bande de combinaison ν_c pouvant correspondre à la somme ν_4 (1) + ν_2
686	mode de vibration ν_4 (2)
607	mode de vibration ν_4 (1)
475	mode de vibration ν_2

remarque: l'apparition de la bande ν_2 et la levée partielle de dégénérescence sur les bandes ν_3 et ν_4 de l'ion sulfate peut s'expliquer par la symétrie C_3 de cet ion dans les aluns anhydres et dans ce cas par un champ cristallin de forte intensité.

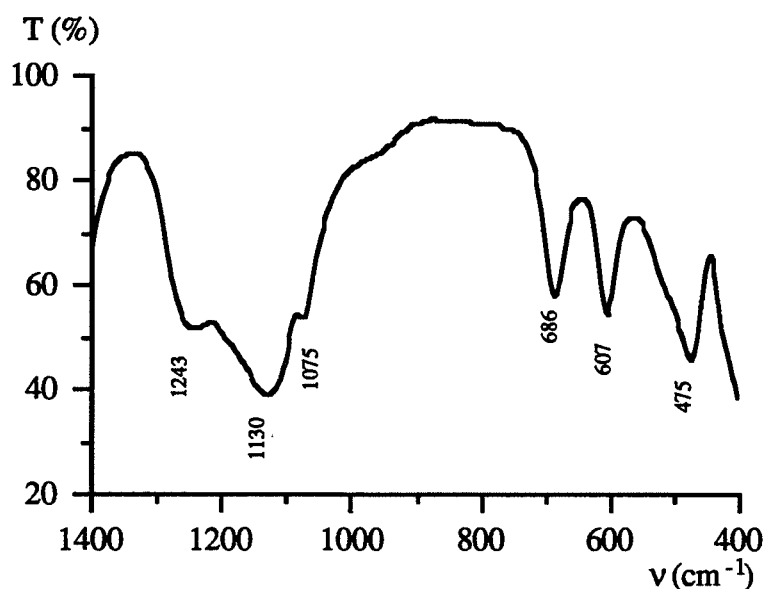


Figure I.5:
Spectre infra-rouge de l'alun d'ammonium anhydre (région 1400 - 400 cm⁻¹)

L'alun d'ammonium anhydre a une densité théorique de 2,44 (12). A.E. Salo et coll. (13) ont mesuré la densité de l'alun d'ammonium anhydre préparé par déshydratation à 210°C pendant 158 heures et trouvent la valeur de 2,31.

III. Le sulfate d'aluminium anhydre

III.1. Préparation du sulfate d'aluminium anhydre

Le sulfate d'aluminium anhydre est obtenu dans notre cas entre 400 et 600°C par décomposition de l'alun d'ammonium hydraté ou anhydre .

Sa préparation au laboratoire s'effectue dans un four tubulaire sous atmosphère contrôlée ou dans un four à moufle sous atmosphère statique décrits dans la partie "techniques de préparation".

III.2. Structure et propriétés du sulfate d'aluminium anhydre

Le sulfate d'aluminium anhydre possède un diffractogramme de rayons X correspondant à la fiche ASTM n° 42-1410 (pour l'établissement de cette fiche $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $18\text{H}_2\text{O}$ est chauffé pendant 72 heures à 675°C). Récemment E. Kato et K. Daimon (14) ont étudié la structure du sulfate d'aluminium anhydre provenant d'un sulfate d'aluminium hydraté. Ils trouvent les paramètres de maille suivant : $a_0 = 0,803$ nm et $c_0 = 2,136$ nm. Il s'agit d'une maille de symétrie hexagonale et le groupe spatial est C_{3i}^2 . Une maille élémentaire contient 6 molécules de sulfate d'aluminium. La figure I.6. nous montre l'arrangement des tétraèdres de SO_4 et des atomes d'Al dans la maille d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

1. Chaque atome de soufre forme avec 4 atomes d'oxygène un tétraèdre régulier SO_4 positionné dans la maille hexagonale suivant un axe de symétrie.

2. Chaque atome d'aluminium est entouré de 6 tétraèdres de SO_4 . Un atome d'oxygène appartenant à chacun des tétraèdres possède une liaison de coordination avec cet atome d'aluminium.

A.E. Salo et ses collaborateurs (13) ont déterminé la densité du sulfate d'aluminium anhydre obtenu à partir du sulfate d'aluminium octodécahydraté chauffé à 340°C pendant 14 heures puis à 450°C pendant 21 heures sous un balayage d'air sec. Ils trouvent une densité de 2,66 (la valeur théorique mesurée à partir des paramètres de maille est de 2,86).

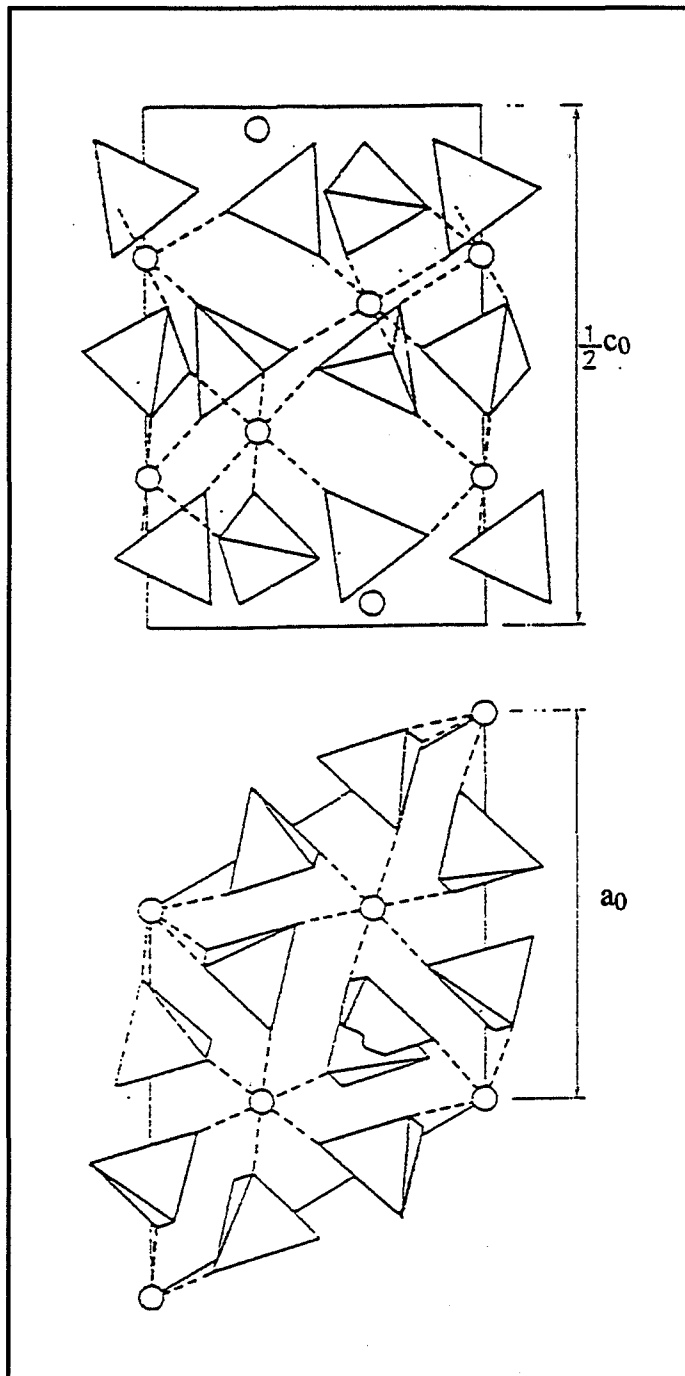


Figure I.6:

Arrangement des tétraèdres de SO_4 et des atomes d'Al dans la maille d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

En haut: projection sur un plan perpendiculaire au plan de base

En bas: projection sur le plan de la base

(D'après E. Kato et K. Daimon (14))

IV. Les alumines

IV.1. Préparation des alumines

- L'alumine γ peut s'obtenir à partir d'hydrates d'alumines (déshydratation de la boehmite par exemple). Dans notre cas, l'alumine γ est préparée par décomposition entre 800 et 1000°C d'alun hydraté.
- L'alumine α appelé corindon est la forme stable de l'alumine. Elle est obtenue par calcination de l'alumine γ à une température supérieure à 1100°C.

IV.2. Brefs rappels sur la structure et les propriétés physico-chimiques des alumines

- L'alumine γ cristallise dans le système cubique avec $a = 0,790$ nm (fiche ASTM n° 10-425). Elle présente, en spectrométrie infra-rouge, une forte absorption entre 980 et 500 cm^{-1} . Sa structure est de type spinelle à sites cationiques et anioniques lacunaires. L'alumine γ provenant des hydrates d'alumine possède des groupements hydroxyles substitués à l'oxygène dont la présence se traduit par l'existence de 2 bandes en infra-rouge situées entre 1200 et 1100 cm^{-1} (15).
- L'alumine α cristallise dans le système hexagonal avec pour paramètre de maille $a_0 = 0,476$ nm et $c_0 = 1,299$ nm (fiche ASTM n° 42-1468). Ce système peut être représenté par un empilement hexagonal compact d'ions oxygène (figure I.7). Dans cette structure l'ion oxygène est entouré par quatre ions aluminium tandis qu'un atome aluminium est entouré par six ions oxygène. En spectrométrie infra-rouge, selon Burtin l'alumine α possède 2 bandes d'absorption caractéristiques situés à 445 et 385 cm^{-1} (15).

Les alumines γ possèdent des surfaces spécifiques élevées (de 100 à 300 m^2/g) tandis que celles des alumines α sont faibles (de l'ordre de 1 à 10 m^2/g). Cette forte chute de surface spécifique intervient lors de la transformation de l'alumine γ en alumine α et elle est fortement influencée par la présence de vapeur d'eau (16).

L'alumine γ cubique d'après B. Castel (17) est une alumine de transition microporeuse ayant une forte surface spécifique (350 m^2/g) et une densité mesurée de 3,2.

L'alumine γ a une densité théorique de 3,67 (18).

Quant à l'alumine α , elle a une densité théorique de 3,987.

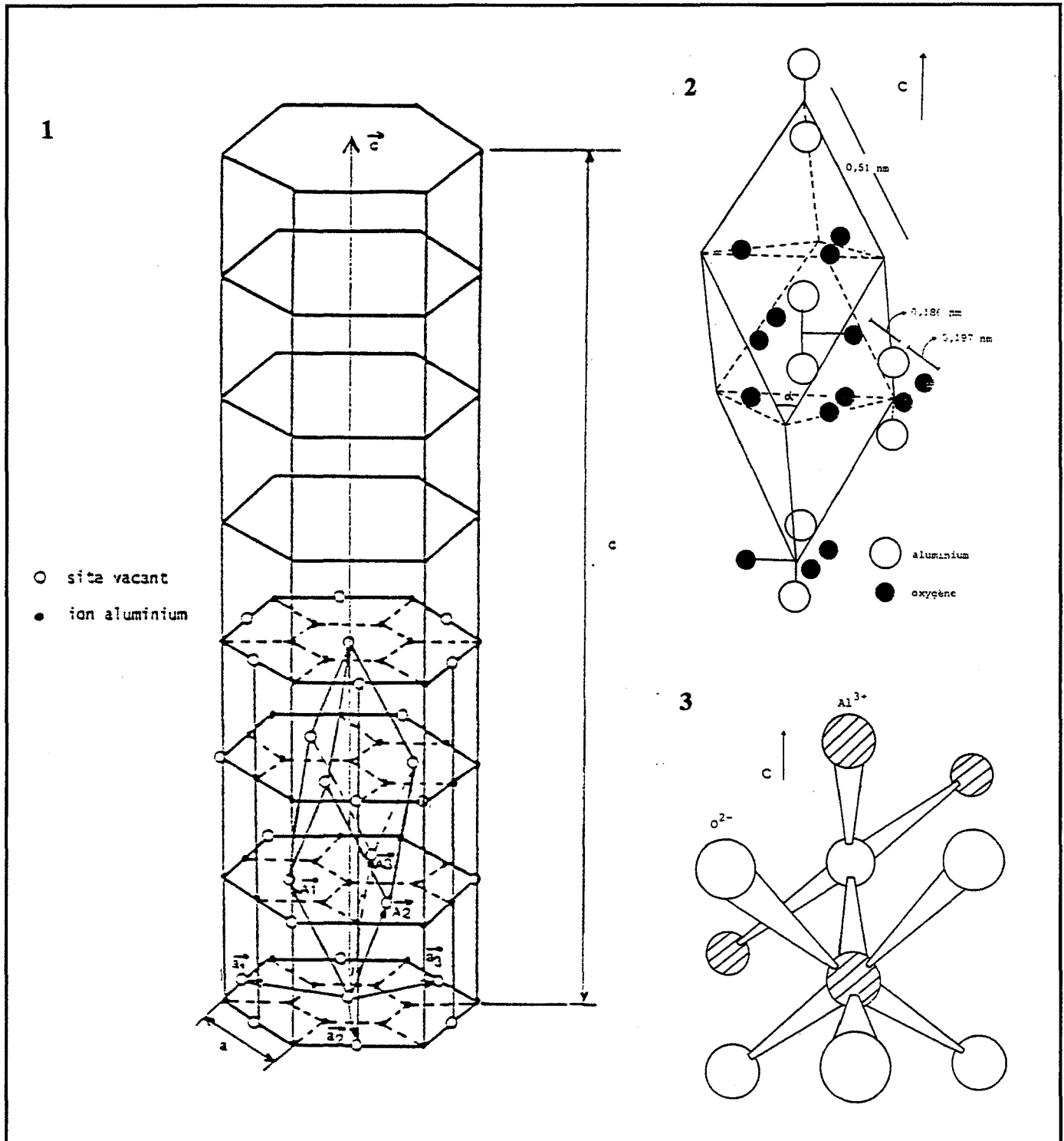


Figure I.7:

Structure de l'alumine α (19)

1: maille hexagonale montrant les sites vacants et la position des ions Al^{3+}

2: représentation simplifiée de la maille élémentaire du corindon (les ions O^{2-} forment un triangle)

3: représentation schématique du réseau de corindon montrant le proche environnement des ions Al^{3+} et O^{2-}

V. Les techniques expérimentales

Nous présenterons successivement les techniques de préparation des échantillons puis celles qui nous ont permis d'étudier leur évolution thermique et enfin celles employées pour analyser leur structure et leur morphologie. Des techniques plus spécifiques d'analyse de gaz ou de détection des défauts dans les solides sont décrites dans le dernier paragraphe.

V.1. Techniques de préparation des échantillons

Les produits sont calcinés dans un réacteur ou dans un four à moufle sous atmosphère statique ou dans un four tubulaire sous atmosphère contrôlée.

V.1.1. Le réacteur

Le réacteur est un autoclave que nous avons équipé d'une pompe à membrane de manière à préparer sous différentes conditions des échantillons d'alun anhydre. Cet appareillage (figure I.8.) nous donne en effet la possibilité de travailler sous des pressions de vapeur d'eau allant de quelques centaines de Pascal (quelques torr) à plus de 300 kPa (plus de 2200 torr)

Le réacteur utilisé comprend:

- un four de température limite 600°C dans lequel est placé l'échantillon,
- un four de température limite 400°C où l'on place un récipient contenant de l'eau,
- une ligne de communication chauffée par des cordons chauffants et munie d'une vanne d'arrêt
- une pompe à membrane permettant d'établir une pression de l'ordre d'une centaine de Pascal dans le four échantillon

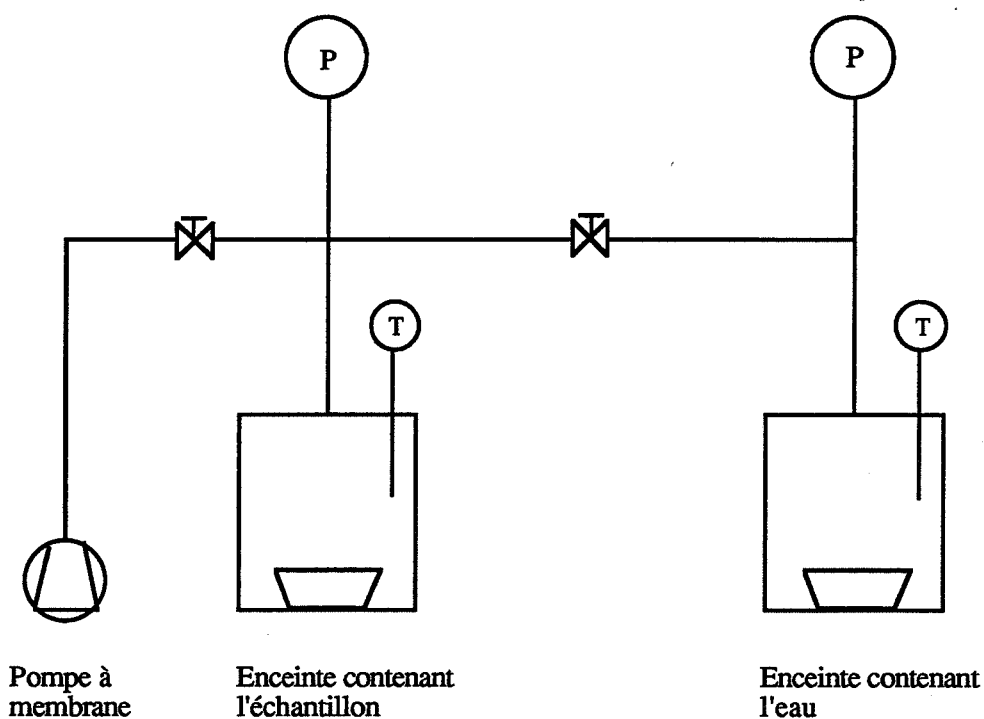


Figure I.8:
Schéma du réacteur

Protocole opératoire :

*** Préparation de l'alun anhydre par déshydratation sous faible pression**

Le produit est placé dans son enceinte. Nous effectuons le "vide" à l'aide de la pompe à membrane. L'échantillon est alors chauffé jusqu'à 340°C pendant une demi-heure.

*** Préparation de l'alun anhydre par déshydratation sous 20 kPa de vapeur d'eau (150 torr de vapeur d'eau)**

L'enceinte contenant l'eau est portée à 60°C. La ligne de communication et le four "échantillon" sont maintenus à une température supérieure (65°C et 70°C). Lorsque l'équilibre thermique est atteint, on ouvre la vanne de communication entre les 2 enceintes puis le solide est chauffé jusqu'à 340°C pendant une demi-heure.

*** Préparation de l'alun anhydre par déshydratation sous 360 kPa de vapeur d'eau (2700 torr)**

Si l'on excepte les températures, le protocole opératoire est le même que ci-dessus. L'eau est chauffée à 140°C. L'échantillon et la ligne de communication sont maintenus respectivement à 150 et 145°C.

V.1.2. Le four tubulaire sous atmosphère contrôlée

Le produit à calciner est placé dans des creusets en alumine puis introduit dans le four et porté à la température désirée par montée linéaire en température. Le gaz de balayage utilisé dans la plus part des cas est l'azote.

V.1.3. Le four à moufle sous atmosphère statique

Certains échantillons sont préparés dans un four à moufle de température maximale 1700°C.

V.2. Techniques d'analyse thermique

Pour suivre l'évolution thermique de notre produit, nous avons utilisé l'analyse thermique différentielle (A.T.D.), l'analyse thermogravimétrique (A.T.G.) ainsi que l'analyse thermogravimétrique couplée à un calorimètre différentiel (T.G.-D.S.C.).

V.2.1. L'analyse thermique différentielle (A.T.D.)

L'A.T.D. permet de suivre et de mettre en évidence les phénomènes thermiques se produisant dans un échantillon subissant une évolution de température. Au cours du traitement thermique, on mesure par l'intermédiaire de 2 thermocouples l'écart de température entre l'échantillon et une substance inerte (corindon).

L'appareil utilisé est de marque "Perkin Elmer". Il est constitué :

- d'un contrôleur d'analyse thermique programmable ,
- d'un four haute température permettant de sonder la plage de température allant de 20 à 1500°C,

Un ordinateur "Amstrad PC 2086/30" permet l'acquisition, l'enregistrement, le stockage et le traitement des données.

V.2.2. L'analyse thermogravimétrique (A.T.G.)

L'A.T.G. permet de suivre la perte de masse d'un échantillon au cours de son élévation en température. L'appareillage est constitué :

- d'une balance "Setaram" d'une grande sensibilité (10^{-8} g) et de portée maximale 50 g,

- d'un four symétrique de température limite de 1000°C,
- d'un ensemble de régulation de température,
- d'un groupe de pompage constitué d'une pompe à palette et d'une pompe à diffusion permettant d'obtenir des pressions de l'ordre de 10^{-6} Pa (environ 10^{-3} torr).

L'acquisition et le traitement des données sont réalisés à l'aide d'un ordinateur HP-IPC.

L'échantillon peut être décomposé soit sous vide, soit sous différentes pressions de gaz statiques.

V.2.3. Le thermoanalyseur T.G.-D.S.C.

Le thermoanalyseur utilisé est le TG DSC 111 de Setaram.

Il se compose:

- d'une unité de gestion et de régulation G11
- d'une microbalance B111
- d'un calorimètre DSC111.

L'acquisition et le traitement des données sont réalisés à l'aide d'un ordinateur IBM 30/286.

La microbalance permet la mesure de la perte de masse tandis que le calorimètre mesure directement le flux de chaleur entre l'échantillon et le four.

La température limite est de 830°C.

L'analyse s'effectue dans des conditions "normales" sous balayage gazeux. Mais pour notre étude, nous l'avons employé principalement sous gaz statique.

V.3. Techniques d'analyses structurales et morphologiques

V.3.1. Caractérisation structurale

V.3.1.1. Diffraction des rayons X

Un diffractomètre Siemens D5000 nous a permis de caractériser nos échantillons. La nature du produit est déterminée par comparaison du diffractogramme obtenu avec les fiches ASTM. L'appareillage est constitué :

- d'un générateur de rayons X (tube à anti-cathode de cuivre),
- d'un goniomètre $\theta/2\theta$,
- d'un compteur à scintillations,

- d'un ordinateur Arche Pro-file "486-33" .

L'échantillon est analysé soit non broyé (alun hydraté de départ et produit se présentant sous forme de grains de l'ordre du millimètre) dans un support en PVC évidé, soit broyé et placé sur un support en verre dépoli.

V.3.1.2. Spectrométrie d'absorption infra-rouge à transformée de Fourier

Un spectromètre infra-rouge "Biorad" à transformée de Fourier permet d'acquérir les spectres I.R. des produits à analyser. La zone balayée pour des fenêtres en KBr est de 4000 à 400 cm^{-1} .

L'échantillon est mélangé à du bromure de potassium.

V.3.2. Caractérisation morphologique

V.3.2.1. Détermination des surfaces spécifiques B.E.T.

L'appareil de mesure est le sorptomatic 1800 de Carlo Erba Strumentazione.

L'échantillon dont on veut déterminer la surface spécifique est préalablement dégazé sous vide durant un minimum de 2 heures. La température de dégazage varie suivant l'échantillon étudié et dépend de sa température d'obtention.

Pour les produits présentant une surface spécifique supérieure à 1 m^2/g , on utilisera l'azote comme gaz adsorbé.

Les produits à faible surface spécifique (inférieure à 1 m^2/g) nécessitent l'utilisation du krypton comme gaz adsorbé (pression de vapeur saturante plus faible).

V.3.2.2. Détermination de la porosité à l'aide du porosimètre au mercure

Le principe de la porosimétrie au mercure est le suivant: on fait pénétrer du mercure dans les pores du produit à analyser. La pression à exercer sur le mercure pour le faire pénétrer est d'autant plus élevée que le rayon des pores est petit.

La taille des pores peut être déterminée en fonction de cette pression grâce à la relation (20):

$$r = - \frac{2\gamma \cos\theta}{P}$$

où : γ : tension superficielle du mercure ($\gamma = 0,48 \text{ N.m}^{-1}$)

θ : angle de mouillage du mercure ($\theta = 140^\circ$)

P : pression exercée sur le mercure

L'appareil utilisé est le porosimètre 2000 de Carlo Erba Strumentazione. Il permet de déterminer la distribution en taille et en volume des pores dans une gamme allant de 370 nm à 75000 nm.

V.3.2.3. Microscopie électronique à balayage (M.E.B.)

L'évolution morphologique de certaines poudres est analysée à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL JSM 840.

Les échantillons sont déposés directement sur un support puis métallisés superficiellement à l'or.

Dans le cas des poudres se présentant sous forme de grains de taille millimétrique, nous avons examiné à la fois la surface et le coeur du grain.

V.4. Autres techniques d'analyse

V.4.1. Thermodésorption

A l'aide de cette technique qui permet de déterminer la nature des différents gaz se désorbant d'un produit nous avons pu mettre en évidence, en utilisant de faibles quantités, la nature des gaz de décomposition de l'alun d'ammonium.

L'appareillage est constitué :

- d'un four et d'un tube de quartz,
- de 2 systèmes de pompage,
- d'un spectromètre de masse Balzers RMG 111A.

L'acquisition et le traitement des données sont réalisés par un ordinateur.

V.4.2. Thermoluminescence (T.L.)

La réactivité d'un solide vis-à-vis d'un gaz, d'un liquide ou d'un autre solide peut être reliée à la présence de défauts. La thermoluminescence permet de fournir des renseignements sur les niveaux pièges des solides.

Cette technique est basée sur les phénomènes accompagnant le retour à l'équilibre après une perturbation. La thermoluminescence donne une mesure de l'intensité lumineuse émise

par un échantillon lorsqu'il est soumis à une modification de la température.

La thermoluminescence permet de tester les alumines α en vue de leur application en dosimétrie (voir chapitre V).

Le dispositif d'étude de la thermoluminescence peut être décomposé en trois parties:

- une source d'excitation (rayonnement X, UV,...)
- un dispositif de chauffage de l'échantillon
- un système de détection composé de photomultiplicateurs

La poudre est mise en suspension dans l'acétone puis déposée sur une coupelle en inox.

Elle est ensuite irradiée. L'échantillon est alors chauffé et le signal de thermoluminescence recueilli est analysé à l'aide d'un ordinateur.

Les techniques de thermoluminescence basse température (B.T.) et haute température (H.T.) sont décrites en détail dans la thèse de Daviller (19).

Bibliographie

- (1) P. Pascal
"Nouveau Traité de Chimie Minérale", 2e Edition Masson, Paris,(1956), Tome 6, 746
- (2) P. Pascal
"Nouveau Traité de Chimie Minérale", 2e Edition Masson, Paris, (1956), Tome 6, 617
- (3) H. Lipson
Proc. Roy. Soc.,(1935), A 151, 347-356
- (4) H. Lipson et C.A. Beevers
Proc. Roy. Soc., (1935), A 148, 664
- (5) P. Pascal
"Nouveau Traité de Chimie Minérale", 2e Edition Masson, Paris, (1956) , Tome 6, 623
- (6) G.M. Verkatesh et P.S. Narayaman
Indian Journal of Pure & Applied Physics, (1971), 9, 39-43
- (7) J.P. Mathieu et H. Poulet
Spectrochimica Acta , (1960), 16, 696 - 703
- (8) S. Haussühl
Zeitschrift für Kristallographie, (1961), 116, 371-405
- (9) R.W.G. Wyckoff
Crystal Structures, 2e Edition John Wiley & Sons, New-York,(1965), 3, 165-167
- (10) P. Couchot, R. Mercier et J. Bernard
Bulletin de la Soc. Chim. de France, (1970), 10, 3433-3440
- (11) P. Rems, B. Orel et J. Siftar
Inorganica Chimica Acta, (1971), 33-36
- (12) Fiche A.S.T.M. n° 23-1
National Bureau of Standards, Mono.25, Sec.10,5 (1972)

- (13) E. Salo, E.H. Huffman et K.K. Kelley
U.S. Bureau of Mines Technical Paper, (1946), 388
- (14) E. Kato et K. Daimon
Yogyo Kyohai Shi, (1989), 87, 590-595
- (15) Thèse Burtin, (1985), E.N.S.M. Saint-Etienne
- (16) Thèse Dautat, (1989), E.N.S.M. Saint-Etienne
- (17) B. Castel
"Les alumines et leurs Applications", Ed. Techno. Nathan, Paris, (1990)
- (18) Fiche A.S.T.M. n° 10-425
Roobsky, X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay, 264 (1951)
- (19) Thèse Daviller , (1990), E.N.S.M. Saint - Etienne
- (20) J. Charpin et B. Rasneur "Caractérisation de la texture poreuse des matériaux" dans les
Techniques de l'Ingénieur P1 (Analyse et Caractérisation) P 1050, 1-20

CHAPITRE II

Déshydratation de l'alun. Partie expérimentale

L'alun d'ammonium au cours de sa décomposition thermique en alumine perd 88,8 % de sa masse. Le départ des 12 molécules d'eau correspond déjà à une perte de masse de 47,7 %.

C'est dans un premier temps, le suivi de cette déshydratation que nous avons entrepris :

I. Données bibliographiques sur la déshydratation de l'alun d'ammonium

I.1. Caractérisation des différents intermédiaires intervenant dans la déshydratation de l'alun

Les travaux menés par Kohler et coll. (1) ont porté sur la caractérisation des sous hydrates de différents aluns préparés dans des conditions isobares. La nature du gaz n'est pas précisée. D'après ces auteurs, l'alun d'ammonium déshydraté sous 2660 Pa (20 torr) et 90°C conduit à un composé amorphe aux rayons X. Sous 13300 Pa (100 torr) et 90°C, ils obtiennent un composé $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dont les pics de diffraction sont différents de l'alun hydraté et de l'alun anhydre et qui a servi à l'établissement de la fiche ASTM n° 18-79. Un traitement à plus haute température du composé amorphe ou du composé à 4 molécules d'eau produit de l'alun anhydre. Cependant, il n'est pas à exclure que d'autres sous-hydrates puissent se former. Selon Kraus et coll. (2), le composé $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pourrait également exister.

La présence d'une phase amorphe au cours de la déshydratation de l'alun est évoquée par Phillips (3). D'après l'auteur, cette phase instable se transformerait lentement en une phase stable cristallisée.

Une autre caractéristique de l'alun d'ammonium prête à de nombreuses controverses:: c'est l'origine de la formation au cours de la déshydratation sous air d'un état liquide. Pascal (4) cite la fusion de l'alun dans son eau de constitution. Emons et coll. (5) parlent également de fusion de l'alun. D'autres auteurs Sato et coll. (6), par exemple, parlent plutôt de dissolution de l'alun dans son eau de constitution.

I.2. Données thermodynamiques concernant la déshydratation de l'alun d'ammonium

* Malgré les incertitudes concernant la nature des phases formées au cours de la déshydratation des aluns, Harmelin (7) a réalisé l'évaluation par analyse thermique différentielle des chaleurs de déshydratation de plusieurs aluns. Dans cette étude, les analyses ont porté sur de l'alun broyé en conservant la tranche granulométrique 53-104 μm .

Dans le cas de l'alun d'ammonium, l'allure du thermogramme est influencée par la vitesse de montée en température sous air statique en A.T.G. Pour la vitesse, la plus élevée (2,5°C/min), l'auteur constate l'apparition d'un pseudo-palier pouvant correspondre d'après la perte de masse à $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$.

En suivant la déshydratation de l'alun d'ammonium par A.T.D. avec une vitesse de montée en température de 3°C/min, le thermogramme présente un pic endothermique en-dessous de 100°C et un pic exothermique vers 300°C.

La quantité de chaleur absorbée par la déshydratation de l'alun d'ammonium est de 54 kJ/mole d'eau en considérant que le pic endothermique correspond à la transformation de $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}$ en $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ ce qui est contestable. L'auteur relie en effet des courbes d'A.T.G. effectuées avec une prise d'essai de 200 mg à des courbes d'A.T.D. réalisées à partir de 1 à 5 mg de produit initial.

L'analyse par diffractométrie des rayons X du produit obtenu après le pic endothermique met d'ailleurs en évidence l'existence d'une phase amorphe et non d'un composé $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ cristallisé.

* Le signal exothermique provoqué par la cristallisation de cette phase amorphe a également été observé par P.J. Pizzolato et H.A. Papazian (8) au cours de la décomposition d'un alun partiellement déshydraté par lyophilisation (voir chapitre IV).

* Par tonométrie pour des températures variant de 293 à 313K, J.F. Hepburn et coll. (9) obtiennent une variation d'enthalpie de déshydratation de l'alun d'ammonium de $63,6 \pm 2$ kJ/mole d'eau. Ces résultats sont contestables si la stoechiométrie de l'amorphe formé varie avec la température, ce que nous vérifierons plus loin. Il faut d'ailleurs noter que ces auteurs observent un écart à la loi linéaire pour $\text{Log}P=f(1/T)$ aux températures supérieures à 313K.

* Acock et coll. (10) observent la croissance d'une nouvelle phase (sans en préciser la nature et la composition) lors de la décomposition de cristaux d'alun d'ammonium. Ils ont déterminé une variation d'enthalpie de déshydratation de l'alun d'ammonium de 65,4 kJ/mole d'eau.

Ces études thermodynamiques sont à notre avis incomplètes (elles manquent d'informations quant à la nature et la composition des phases formées au cours de la déshydratation de l'alun).

I.3. Conclusion

De ces différents travaux, il ressort que les conditions dans lesquelles est effectuée la déshydratation de l'alun d'ammonium sont très importantes. En effet, de celles-ci dépendent la formation des intermédiaires ainsi que l'allure du thermogramme de déshydratation.

Les déshydratations d'hydrates cristallins dépendent de la pression de vapeur d'eau. Nous avons entrepris dans un premier temps, l'étude thermogravimétrique de la déshydratation de l'alun sous différentes pressions de vapeur d'eau pure.

II. Déshydratation sous pression de vapeur d'eau pure

II.1. Essais en programmation de température et en isotherme en thermobalance sous vapeur d'eau pure

- * L'alun non broyé (20 mg) est déshydraté en A.T.G. sous des pressions de vapeur d'eau comprises entre 130 à 3990 Pa (1 et 30 torr) avec une vitesse de montée en température de 5°C/min. Quelle que soit la pression de vapeur d'eau exercée au-dessus de l'échantillon, les thermogrammes ont la même allure (figure II.1.). Sous ces pressions, la perte en eau se déroule en 2 étapes :
 - la première perte de masse (la plus importante : plus de 45 % de la masse initiale) correspond à la transformation de l'alun hydraté à 12 moles d'eau en un alun partiellement "déshydraté". Cet alun ne présente pas de pics de diffraction aux rayons X. Nous pouvons en déduire qu'il est amorphe.
 - la deuxième perte de masse correspond au départ de ϵ_c mole d'eau par mole d'alun amorphe. Elle est liée à la cristallisation de cet amorphe en alun anhydre. L'apparition d'alun anhydre cristallisé est confirmé par analyse de diffraction de rayons X.

- * La même quantité d'alun est déshydratée sous pression de vapeur d'eau pure en T.G.-D.S.C.. Nous retrouvons ces deux pertes de masse vers 100°C et 290°C (figure II.2). L'analyse calorimétrique différentielle permet de confirmer le phénomène de cristallisation de l'amorphe en anhydre par l'observation d'un pic exothermique (figure II.3.). Le nombre de mole d'eau ϵ_c de l'alun amorphe éliminé lors de sa cristallisation semble dépendre de la pression de vapeur d'eau. Sous 170 Pa (1,3 torr), la valeur de ϵ_c est de 0,2 alors que sous 2260 Pa (20 torr), elle est de 0,37. La courbe donnant le nombre de mole d'eau de l'amorphe en fonction de la pression de vapeur d'eau lors de sa cristallisation est représentée sur la figure II.4. De même la température du maximum du pic de cristallisation est fonction de la pression de vapeur d'eau (figure II.5).

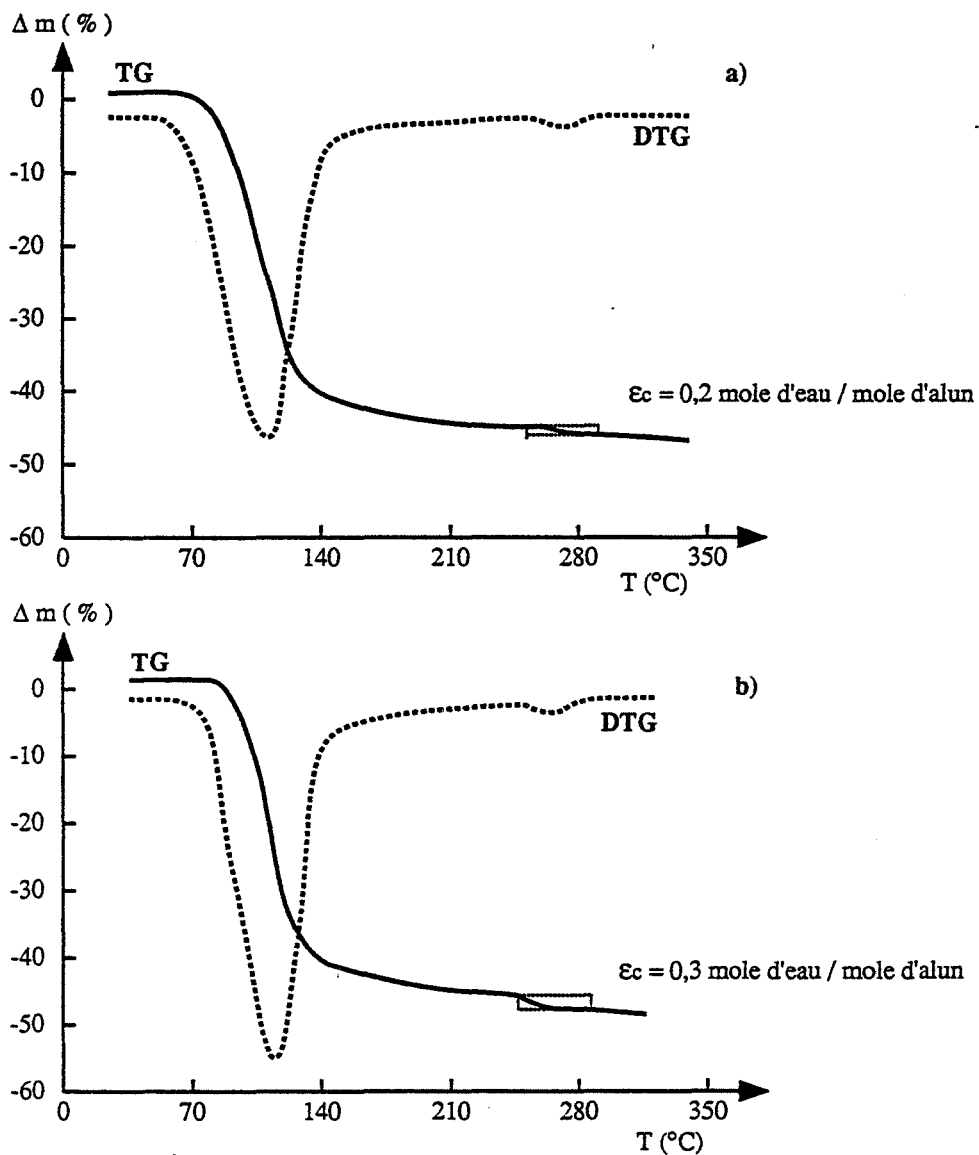


Figure II.1:

Déshydratation sous pression de vapeur d'eau pure en A.T.G.

Perte de masse et dérivée de la perte de masse en fonction de la température

a: 170 Pa (1,3 torr) de pression de vapeur d'eau

b: 1240 Pa (9,3 torr) de pression de vapeur d'eau

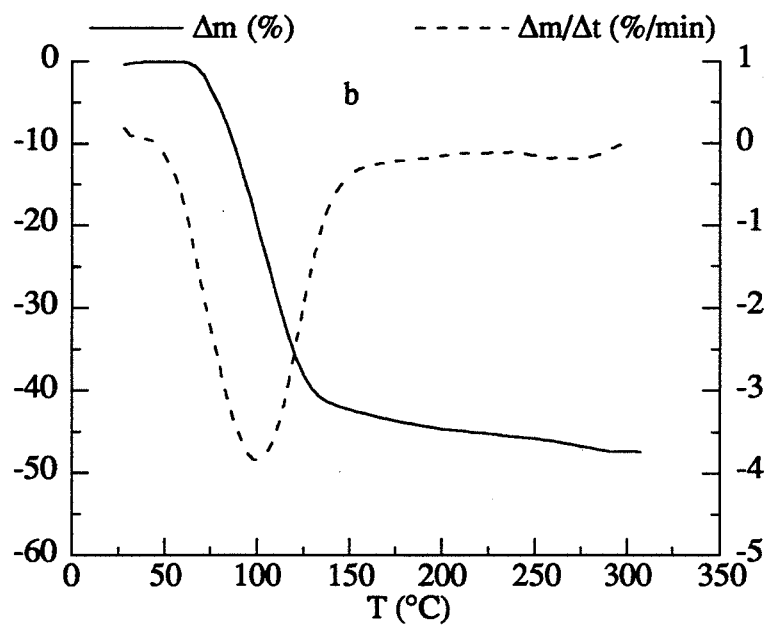
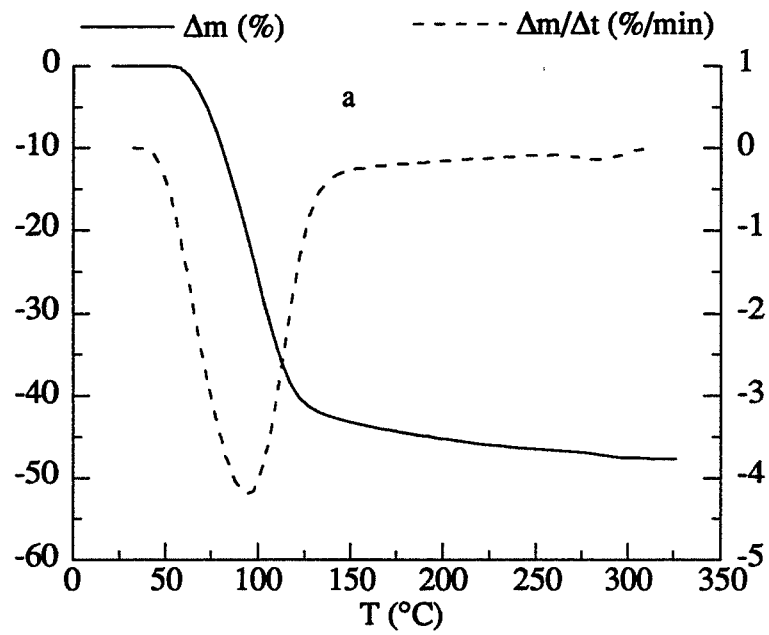


Figure II.2:

Déshydratation sous pression de vapeur d'eau pure en T.G.-D.S.C.

Perte de masse et dérivée de la perte de masse en fonction de la température

a: 640 Pa (4,8 torr) de pression de vapeur d'eau

b: 2260 Pa (17,2 torr) de pression de vapeur d'eau

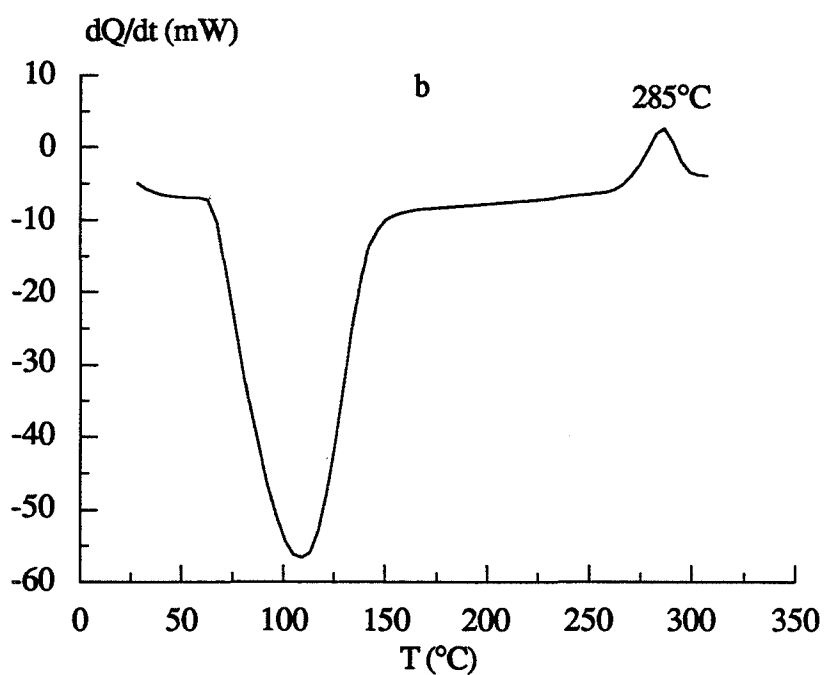
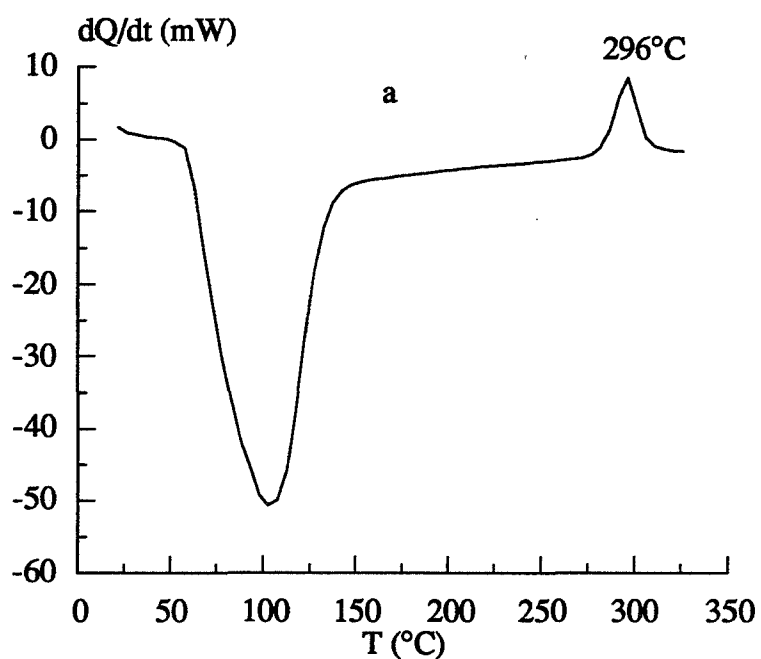


Figure II.3:

Déshydratation sous pression de vapeur d'eau pure en T.G.-D.S.C.

Flux de chaleur en fonction de la température

a: 640 Pa (4,8 torr) de pression de vapeur d'eau

b: 2260 Pa (17,2 torr) de pression de vapeur d'eau

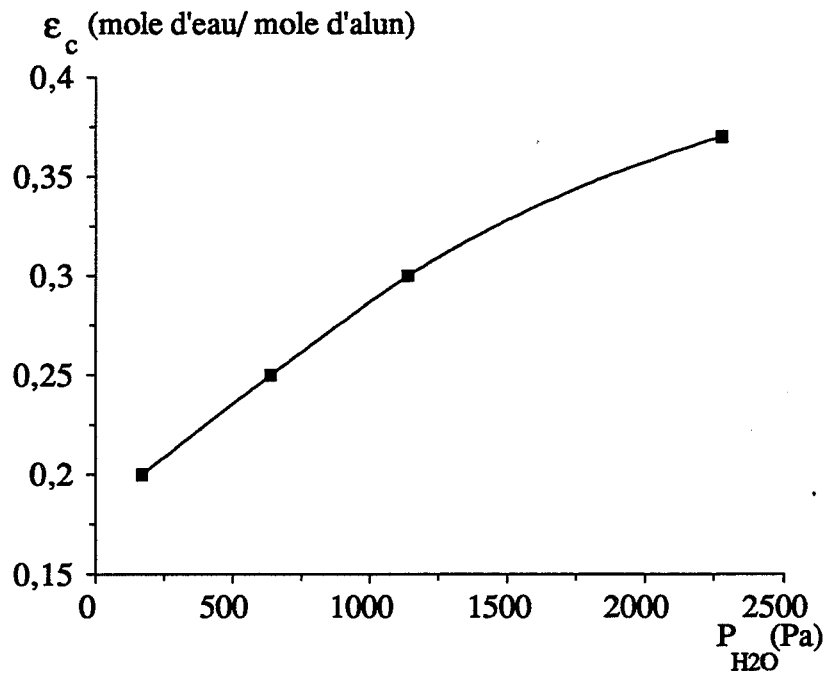


Figure II.4:
 Nombre de moles d'eau par mole d'alun amorphe (ϵ_c) perdues lors de la cristallisation en fonction de la pression de vapeur d'eau

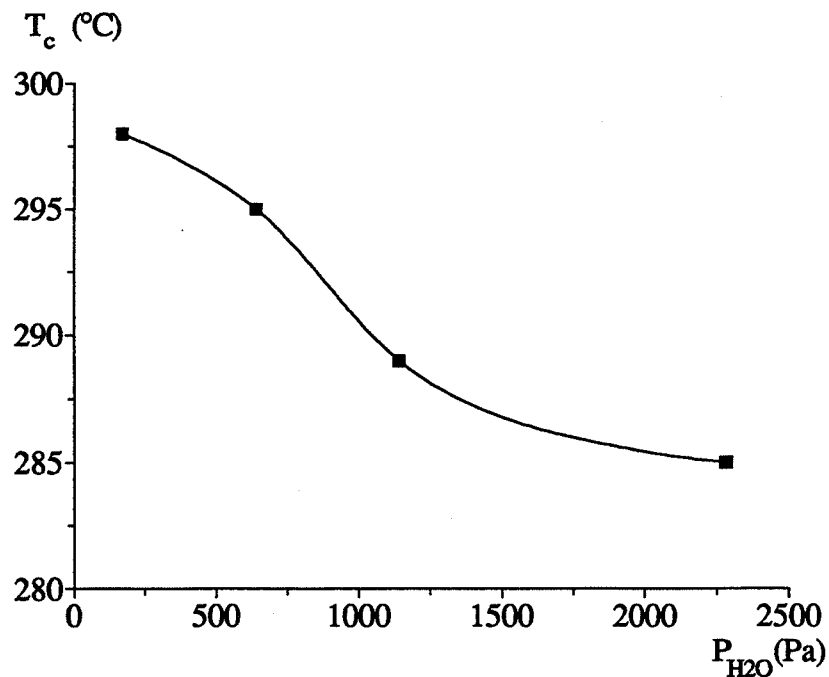


Figure II.5:
 Température du maximum du pic de cristallisation de l'alun amorphe en fonction de la pression de vapeur d'eau

Quelques expériences ont été effectuées sous pression de vapeur d'eau pure en isotherme.

Sous une pression de vapeur d'eau de 640 et 2260 Pa le nombre de mole d'eau par mole d'alun amorphe est fonction de la température de l'isotherme (figure II.6).

Pour une même isotherme l'élévation de la pression de vapeur d'eau a pour effet d'augmenter le nombre de mole d'eau par mole d'alun amorphe

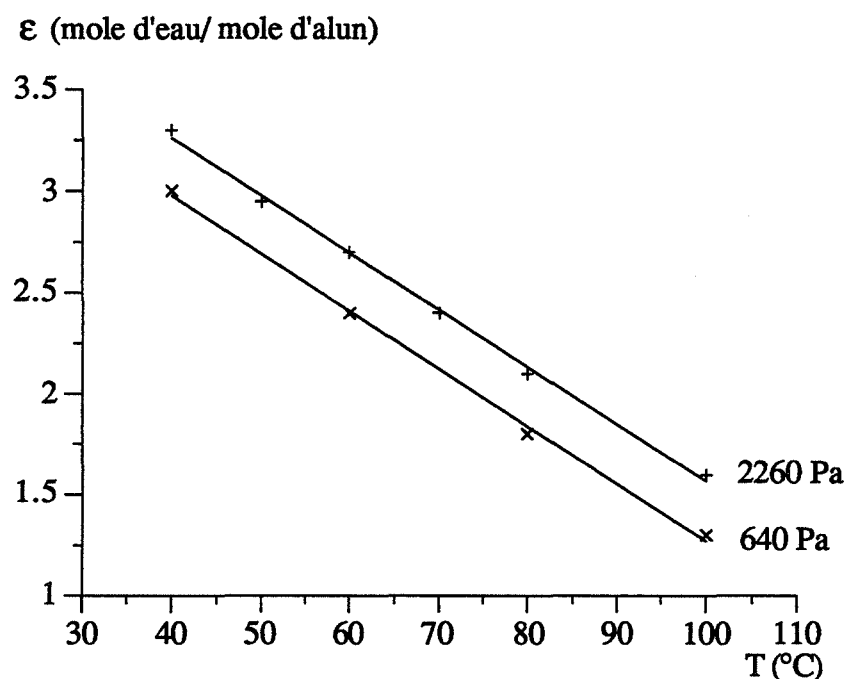


Figure II.6:

Nombre de moles d'eau par mole d'alun amorphe en fonction de la température de l'isotherme sous 640 Pa et 2260 Pa de vapeur d'eau

Si on procède à une déshydratation de l'alun sous une pression de vapeur d'eau fixée à une température d'isotherme T_1 on stabilise un amorphe à ϵ_1 mole d'eau. Puis en augmentant la température de l'isotherme à une valeur T_2 on obtient un amorphe à ϵ_2 mole d'eau ($\epsilon_2 < \epsilon_1$). Le retour à la température de l'isotherme T_1 ne s'accompagne pas de la reprise des $(\epsilon_2 - \epsilon_1)$ moles d'eau. Ces essais montrent que la déshydratation n'est pas un processus totalement réversible.

II.2 Conclusion

Nous avons noté que la déshydratation passe par un alun amorphe dont le nombre ϵ de mole d'eau par mole d'alun diminue lorsque la pression de vapeur d'eau appliquée baisse ou lorsque la température augmente. Le relevé des températures de début de transformation des phases permet de tracer l'allure du diagramme P_{H_2O} - T (ces données sont à considérer avec prudence compte tenu du fait que l'établissement d'un tel diagramme nécessiterait la détermination des températures à partir de recuits isothermes) (figure II.7).

Le nombre de moles d'eau (ϵ_c) perdues par l'amorphe lors de sa cristallisation est également fonction de la pression de vapeur d'eau.

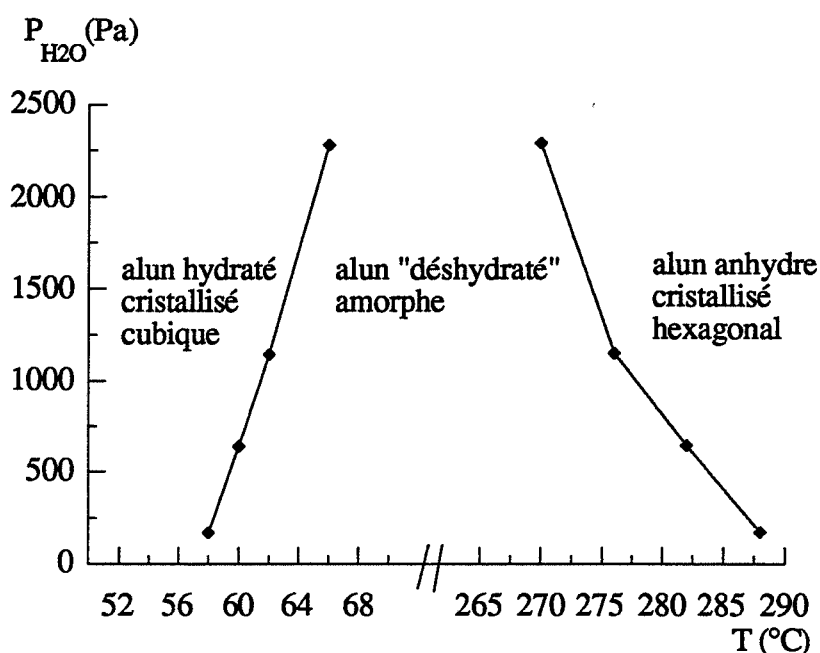


Figure II.7:

Allure du diagramme de phase du système "alun hydraté - vapeur d'eau"

III. Déshydratation sous pression d'argon en T.G.-D.S.C.

L'établissement d'une pression de vapeur d'eau se fait par la technique dite "du point froid". Cette méthode limite à 6650 Pa (50 torr) la pression de vapeur d'eau pure dans nos thermobalances. Pour produire à l'interface réactionnel de plus fortes pressions de vapeur d'eau, nous avons eu recours à une méthode indirecte. En exerçant une pression d'argon au-dessus de l'échantillon, nous ralentissons la diffusion de la vapeur d'eau de l'interface réactionnel vers l'extérieur du lit de poudre. Les effets décrits ci-dessous peuvent être reproduits avec un autre gaz.

III.1. Déshydratation sous balayage d'argon

La déshydratation d'alun non broyé à la vitesse de montée en température de 5°C/min sous balayage d'argon à la pression atmosphérique est caractérisée par le thermogramme de la figure II.8.

Le pic exothermique lié à la cristallisation de l'alun amorphe, obtenu sous faible pression de vapeur d'eau pure, a disparu. Par contre, nous remarquons l'apparition d'un pic endothermique vers 210°C. Pour pouvoir faire le lien avec l'analyse sous pression de vapeur d'eau, nous avons suivi l'évolution de la déshydratation en fonction de la pression d'argon statique appliquée au-dessus de l'échantillon.

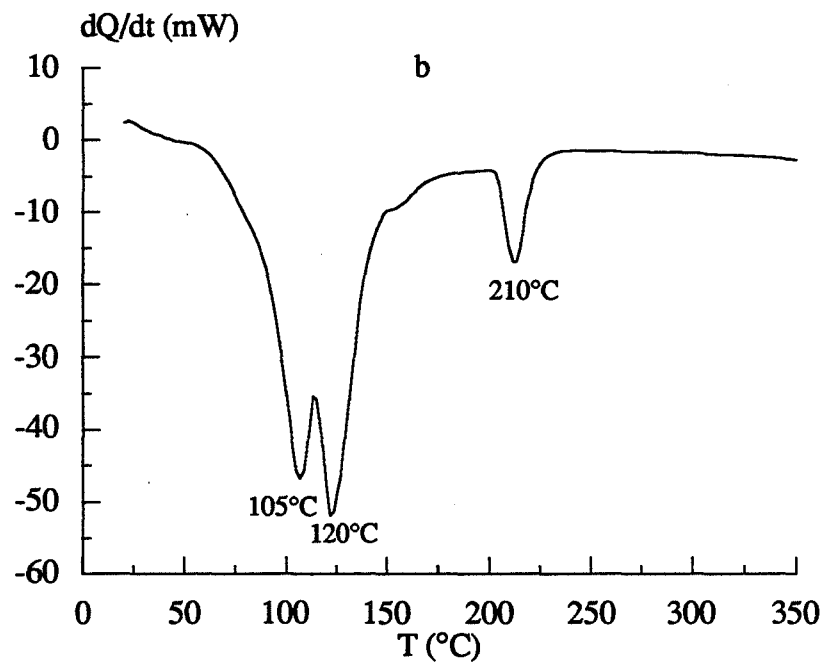
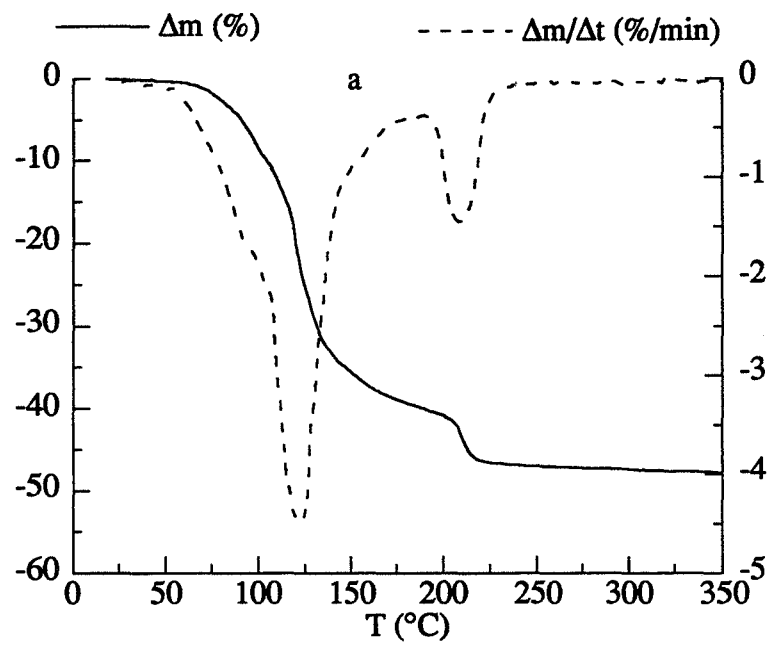


Figure II.8:

Déshydratation de l'alun sous balayage d'argon en T.G.-D.S.C.

a: Perte de masse et dérivée de la perte de masse en fonction de la température

b: Flux de chaleur en fonction de la température

III.2. Déshydratation sous pression d'argon statique

En exerçant différentes pressions d'argon entre 2700 et 22600 Pa (20 et 270 torr), nous obtenons trois types de courbe de déshydratation. Pour simplifier, nous parlerons de "faibles pressions", "fortes pressions" et "pressions intermédiaires" en relation avec le type de thermogramme observé.

III.2.1. Déshydratation sous de "faibles" pressions d'argon ($P < 6000 \text{ Pa}$ (45 torr))

a. Thermogramme

20 mg d'alun non broyé sont déshydratés en T.G.-D.S.C. à la vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Pour des pressions d'argon statiques inférieures à 6000 Pa (45 torr), nous obtenons la même allure de thermogramme (figure II.10) comparable à celle sous pression de vapeur d'eau pure.

b. Identification des phases en présence et caractérisation

Trois échantillons sont calcinés à 160, 260 et 360°C sous 3990 Pa (30 torr) d'argon en T.G.-D.S.C. puis analysés par diffraction de rayons X et spectrométrie infra-rouge pour tenter de déterminer leur structure. Les diffractogrammes sont rassemblés sur la figure II.9 et nous permettent de conclure à l'existence d'un alun amorphe entre 160 et 260°C .

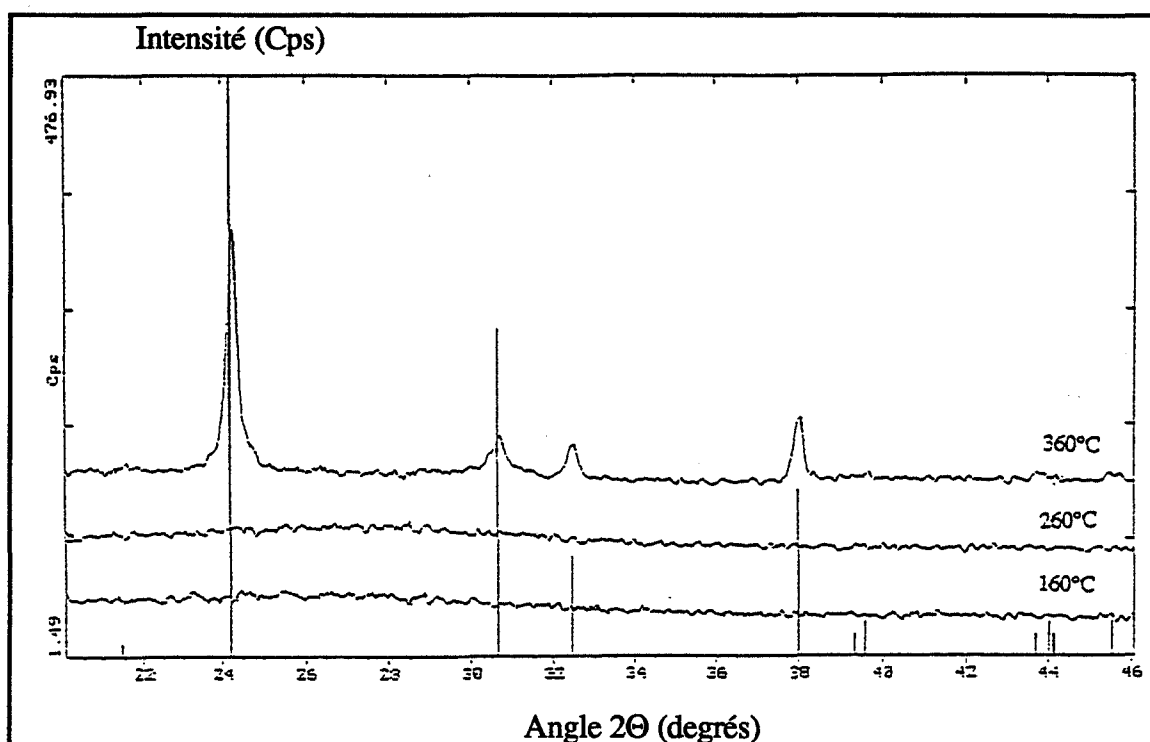


Figure II.9:

Evolution structurale de l'alun d'ammonium au cours de la déshydratation sous 3990 Pa (30 torr) d'argon
Diffractogrammes de rayons X d'alun cuit à 160, 260 et 360°C

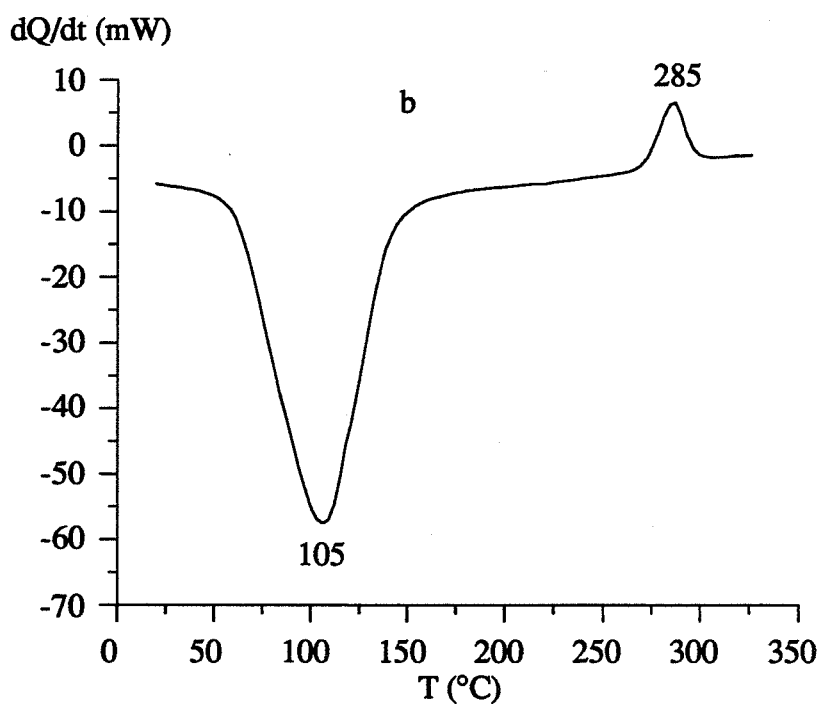
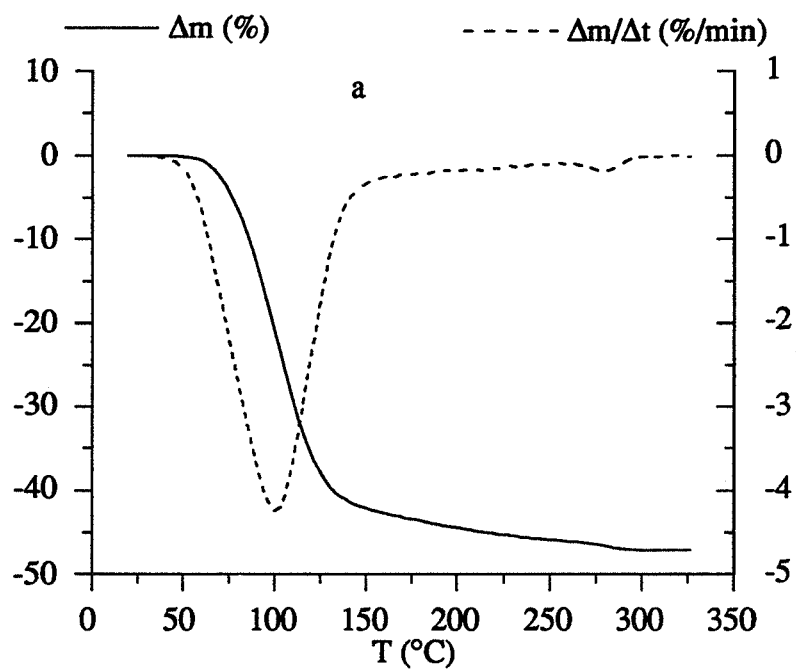


Figure II.10:

Déshydratation de l'alun sous "faible" pression (3990 Pa (30 torr)) d'argon
 a: Perte de masse et dérivée de la perte de masse en fonction de la température
 b: Flux de chaleur en fonction de la température

Cet amorphe perd ϵ_c mole d'eau par mole d'alun lors de sa cristallisation. La valeur de ϵ_c ($0,36 \pm 0,03$ mole d'eau par mole d'alun) est déduite de la courbe de T.G.-D.S.C. à partir du départ d'eau qui accompagne la cristallisation en anhydre. Cette valeur ainsi que la température du pic de cristallisation (285°C) ne dépend pas de la pression d'argon appliquée, dans le domaine des "faibles" pressions ($P < 6000$ Pa (45 torr)).

L'alun calciné à 160°C sous 3990 Pa (30 torr) d'argon est amorphe. Il possède une surface spécifique de l'ordre de 10 à 12 m^2/g (nous procédons à un dégazage de 2 h à 100°C en vérifiant que le produit n'a pas changé de structure). L'échantillon a un volume poreux de 0,234 cm^3/g et une distribution de taille des pores monomodale avec un rayon moyen de pore de 0,25 μm .

L'alun préparé à 360°C sous 3990 Pa (30 torr) d'argon est anhydre et cristallisé. Il possède une surface spécifique de 12 m^2/g et une distribution de pores monomodale. Son volume poreux est de 0,331 cm^3/g et son rayon moyen de pore est de 0,20 μm .

Remarque: la caractérisation par mesure de surface spécifique et par porosimétrie nécessite la préparation d'une plus grande quantité d'échantillon qui s'effectue dans un four où nous maintenons la pression d'argon à environ 4000 Pa. Les échantillons ainsi traités sont contrôlés par diffraction de rayons X et T.G.-D.S.C. afin de vérifier qu'ils ont la même structure que l'alun déshydraté directement en T.G.-D.S.C. sous 3990 Pa d'argon.

c. Morphologie de l'alun anhydre

L'aspect des grains est conservé au cours de la déshydratation sous faible pression d'argon d'une faible quantité d'alun non broyé. L'examen de ces grains au microscope électronique à balayage présente pour différents grossissements une surface légèrement fissurée (planche 1). La largeur de ces fissures est en général inférieure au micron mais leur longueur est variable. L'intérieur d'un grain ne présente pas de particularité visible (planche 2).

Au cours de la déshydratation sous de "faibles" pressions d'argon ($P < 6000$ Pa (45 torr)), il se forme un alun amorphe. Cet amorphe garde la forme des grains initiaux, possède une porosité de l'ordre de 0,23 cm^3/g et un rayon moyen de pores d'environ 0,25 μm . Il cristallise en alun anhydre vers 285°C en perdant 0,36 mole d'eau par mole d'alun. La cristallisation de cet amorphe que nous nommerons "amorphe faible pression" s'accompagne d'un effet exothermique.

III.2.2. *Déshydratation sous de "fortes" pressions d'argon* ($P > 21000$ Pa (160 torr))

a. Thermogramme

Au-delà d'une certaine pression exercée au-dessus de l'échantillon (environ 21000 Pa ou 160 torr d'argon), les thermogrammes ont tous la même allure. La figure II.11. présente l'enregistrement de la déshydratation d'alun non broyé sous 21280 Pa (160 torr) d'argon. L'analyse calorimétrique simultanée montre que chacune des deux pertes de masse est accompagnée d'un effet endothermique. Ainsi, le pic de cristallisation de "l'amorphe faible

pression" à 285°C a disparu. Par contre, nous notons l'apparition d'un pic endothermique à 210°C (ce pic avait déjà été observé lors des expériences sous balayage gazeux).

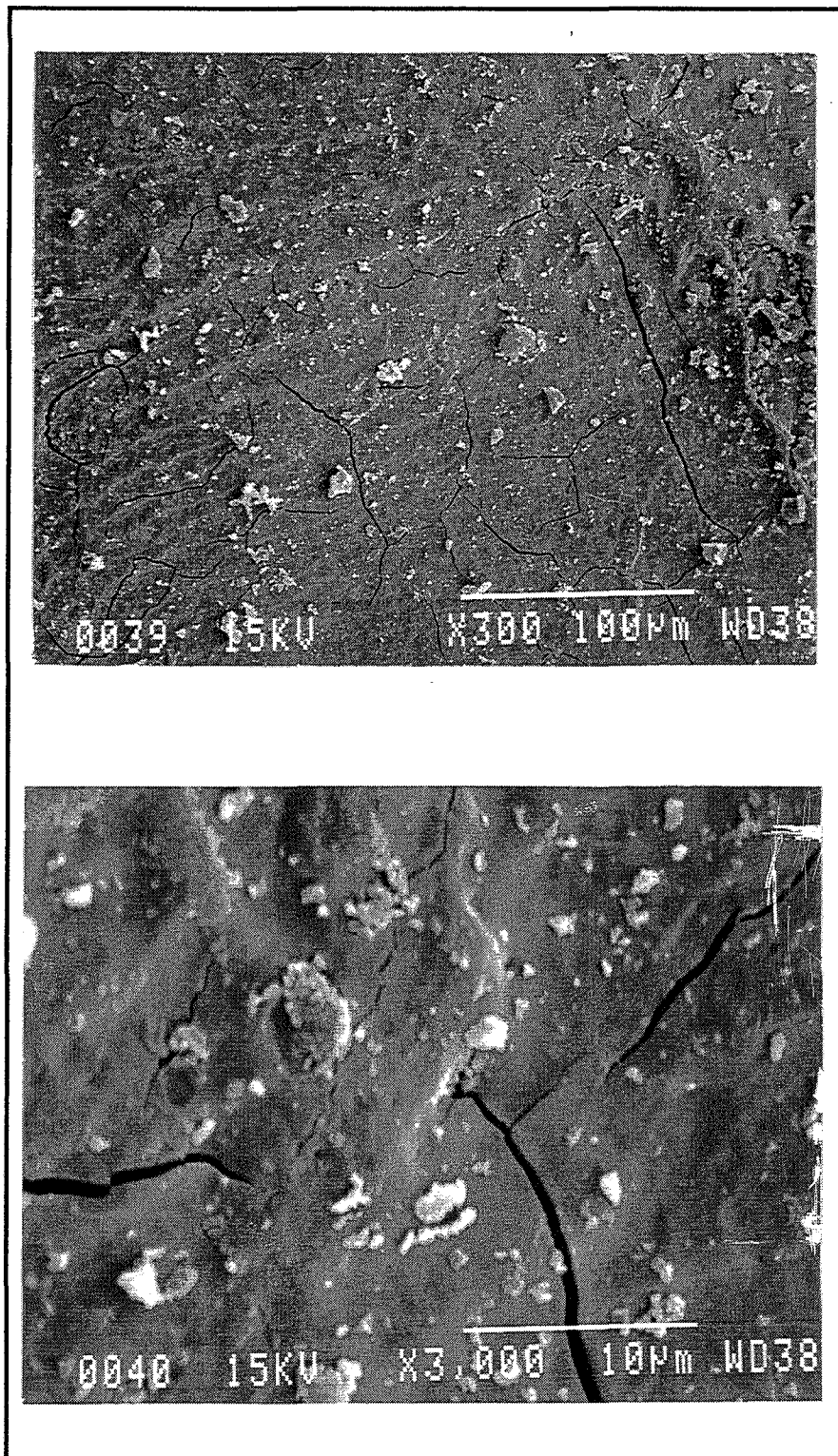


Planche 1:

Observation au M.E.B. de la surface d'un grain d'alun anhydre obtenu par déshydratation sous "faible" pression d'argon

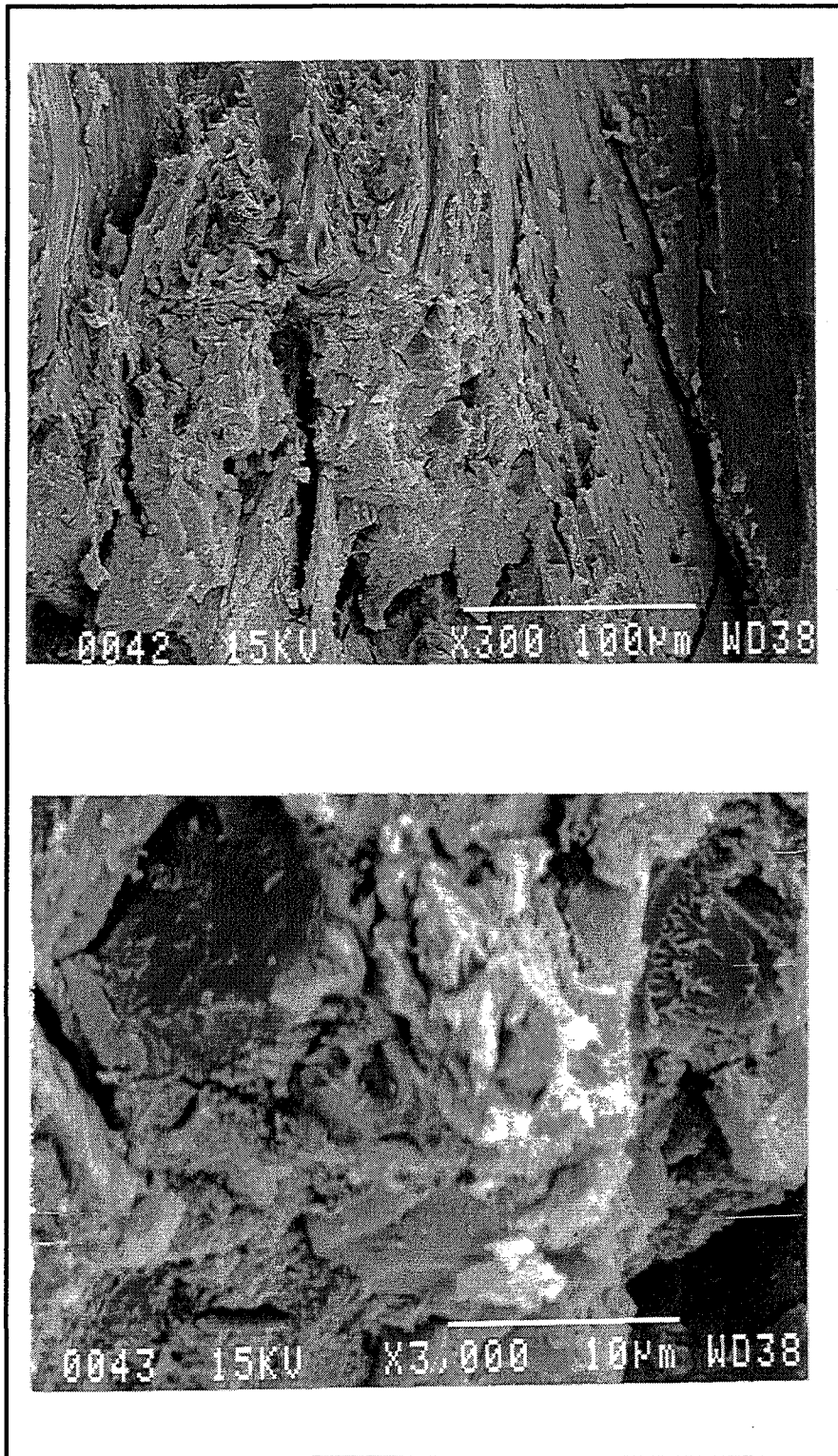


Planche 2:

Observation au M.E.B. de l'intérieur d'un grain d'alun anhydre obtenu par déshydratation sous "faible" pression d'argon

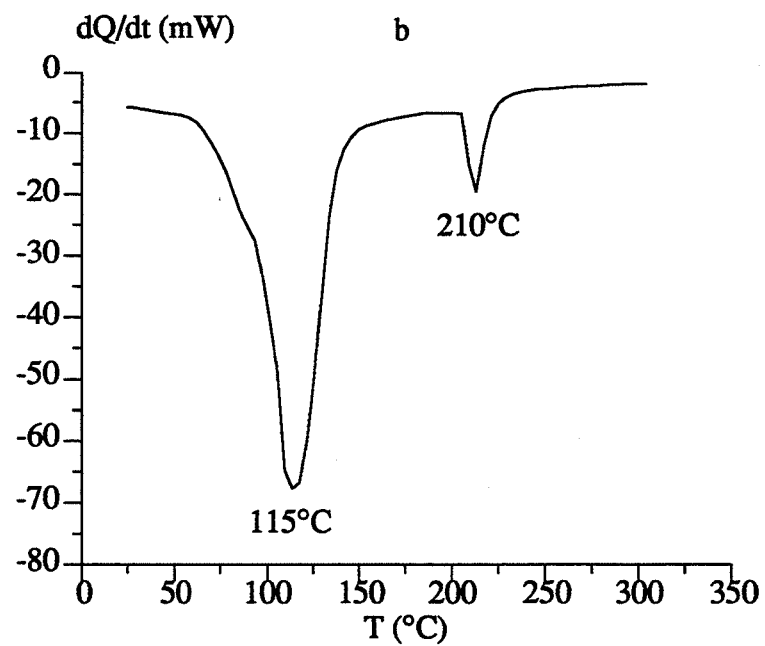
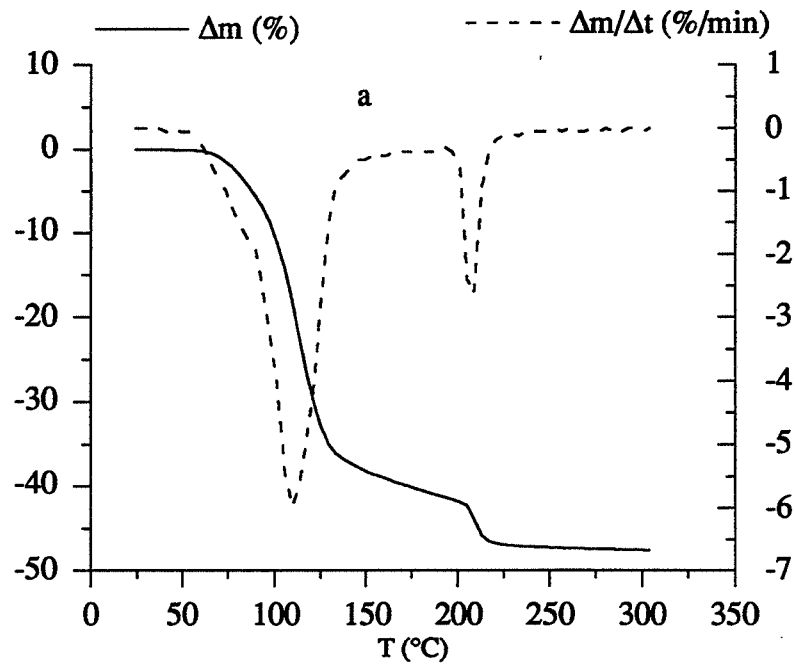


Figure II.11:
 Déshydratation de l'alun sous 21280 Pa (160 torr) d'argon
 a: Perte de masse et dérivée de la perte de masse en fonction de la température
 b: Flux de chaleur en fonction de la température

b. Identification et caractérisation des phases en présence

La figure II.12. rassemble les diffractogrammes de rayons X d'alun déshydraté à 160, 260 et 360°C sous 21280 Pa (160 torr) d'argon en T.G.-D.S.C.. L'alun hydraté se transforme tout d'abord en alun amorphe (160°C). Les produits à 260 et 360°C sont anhydres cristallisés.

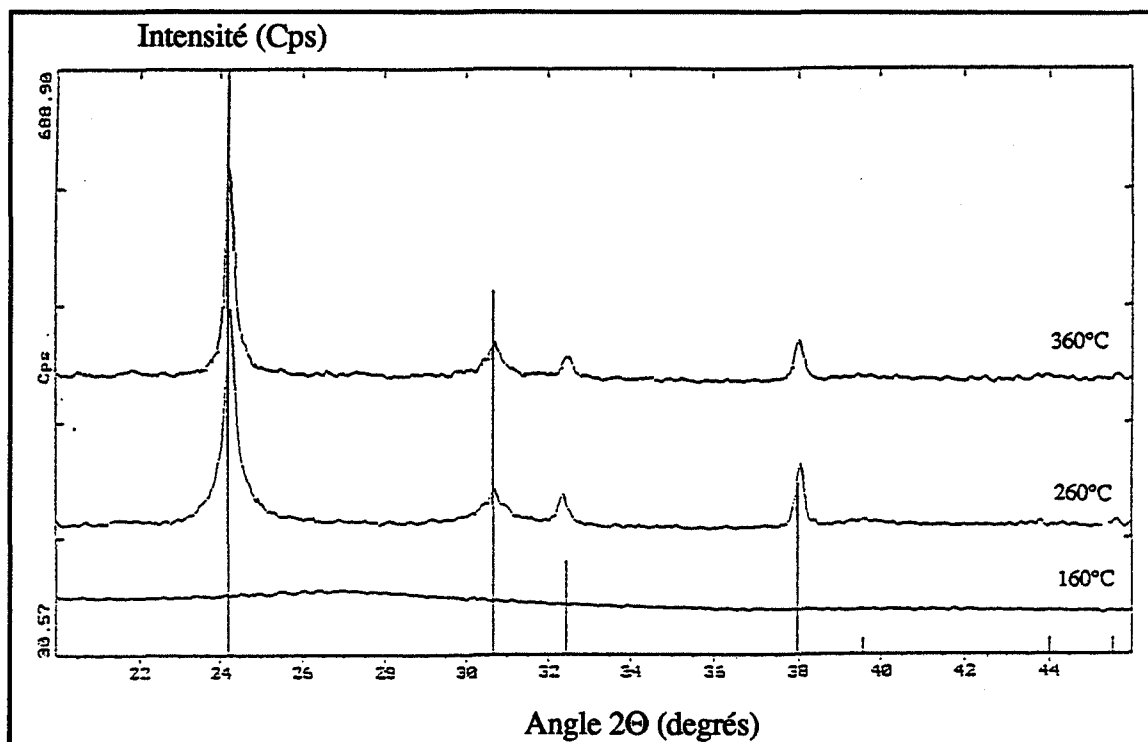


Figure II.12:

Evolution structurale de l'alun d'ammonium au cours de sa déshydratation sous 21280 Pa (160 torr) d'argon
D.R.X. d'alun cuit à 160, 260 et 360°C

L'alun amorphe d'après la courbe de T.G.-D.S.C. perd 1,68 mole d'eau lors de sa cristallisation. Cette valeur, ainsi que la température du pic de cristallisation (210°C) ne dépend pas de la pression d'argon appliquée dans le domaine des "fortes" pressions ($P > 21000$ Pa ou 160 torr).

L'alun préparé à 160°C est amorphe. Il possède une surface spécifique inférieure au m^2/g (0,5 à 0,8 m^2/g). Son volume poreux est de 0,048 cm^3/g . La distribution de taille des pores est monomodale avec un rayon moyen de pore de 3 μm .

L'alun calciné à 360°C est anhydre cristallisé. Il possède une surface spécifique inférieure au m^2/g (0,5 à 0,8 m^2/g). Son volume poreux est de 0,061 cm^3/g et la distribution de taille des pores est monomodale avec un rayon moyen de pore de 1,9 μm .

Remarque: comme précédemment, la détermination de la surface spécifique et de la porosité des produits cuits sous "forte" pression d'argon nécessite la préparation d'une plus grande quantité d'échantillon que nous effectuons dans un four où nous maintenons la pression d'argon à environ 21300 Pa.

Nous procédons aux mêmes contrôles que pour les produits déshydratés sous "faible" pression.

c. Morphologie de l'alun anhydre

La morphologie des grains initiaux lors de la déshydratation de l'alun non broyé sous de "fortes" pressions d'argon a disparu au profit d'une texture expansée rappelant celle d'une "meringue".

La surface externe d'une "meringue" observée en microscopie électronique à balayage (planche 3) montre de nombreuses fissures. L'examen de l'intérieur (planche 4) montre une structure feuilletée constituée de grains sphériques (grossissement 3000) dont la taille est de l'ordre de 2 à 3 μm de diamètre. Si nous admettons que ces grains observés sont les cristallites d'alun anhydre, il est possible d'estimer la surface spécifique.

En effet, pour des grains sphériques :

$$S = \frac{6}{\rho d}$$

où : d : diamètre d'un grain

ρ : masse volumique de l'alun anhydre.

En prenant $\rho = 2,4 \text{ g/cm}^3$ et $d = 2,5 \mu\text{m}$, nous obtenons une valeur de surface spécifique de $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette valeur est en accord avec la mesure par adsorption B.E.T. et indique que ce solide ne présente pas de grains submicroniques.

Au cours de la déshydratation sous "forte" pression, l'alun subit une transformation texturale. Il perd sa forme de grains facétés et présente l'aspect d'une "meringue". Ce phénomène est probablement à relier à la formation d'un état "liquide" au cours de la déshydratation. Cet état a d'ailleurs été observé au cours d'une déshydratation à l'air. La formation de la "meringue" se produirait lors de la solidification de cet état "liquide". La déshydratation sous "forte" pression d'argon entraîne la formation d'un alun amorphe qui diffère de l'amorphe obtenu sous "faible" pression d'argon par sa texture et sa constitution. Nous le nommerons pour cette raison "amorphe forte pression". Cet alun amorphe possède une porosité d'environ $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ avec un rayon moyen de pore de l'ordre de $3 \mu\text{m}$ et cristallise en anhydre vers 210°C . Au cours de cette transformation un important départ d'eau (1,68 mole d'eau/mole d'alun) est enregistré ce qui explique l'effet endothermique.

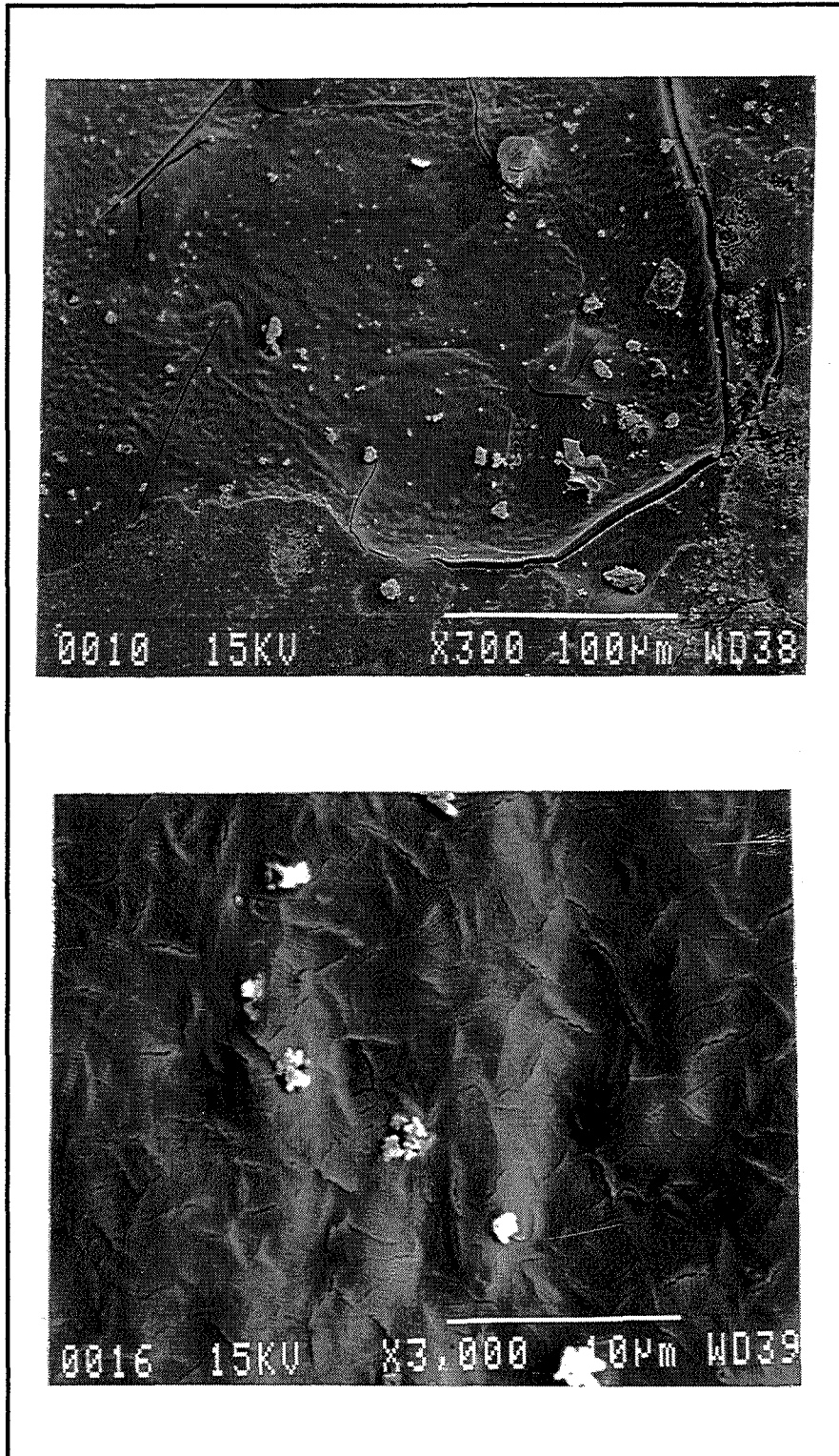


Planche 3:

Observation au M.E.B. de la surface de la "meringue" d'alun anhydre obtenue par déshydrataion de l'alun sous "*forte*" pression d'argon

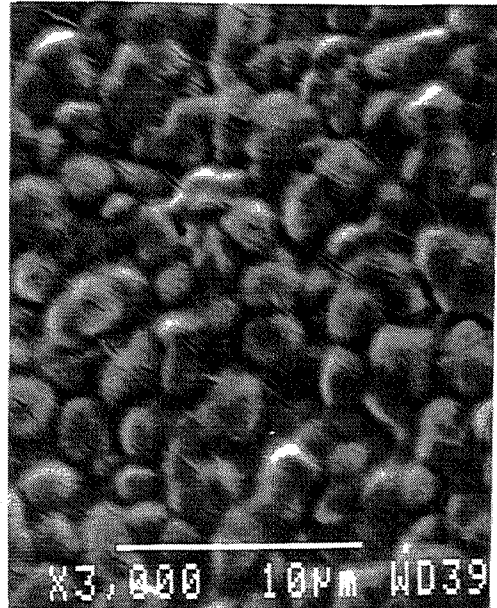
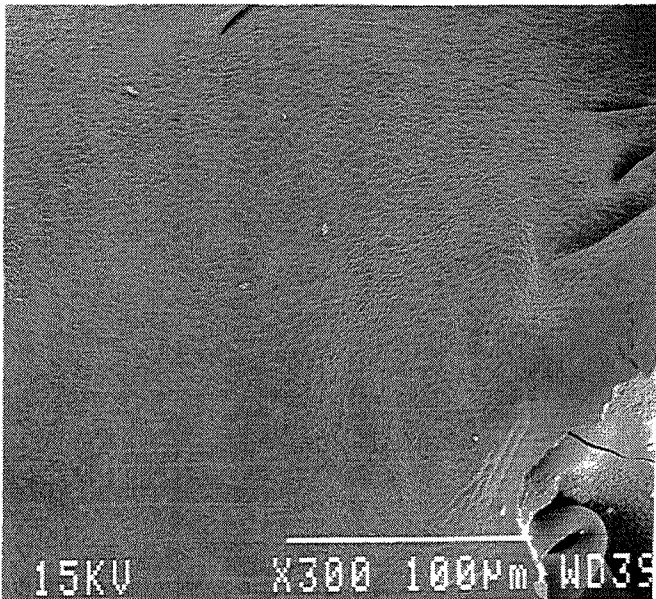
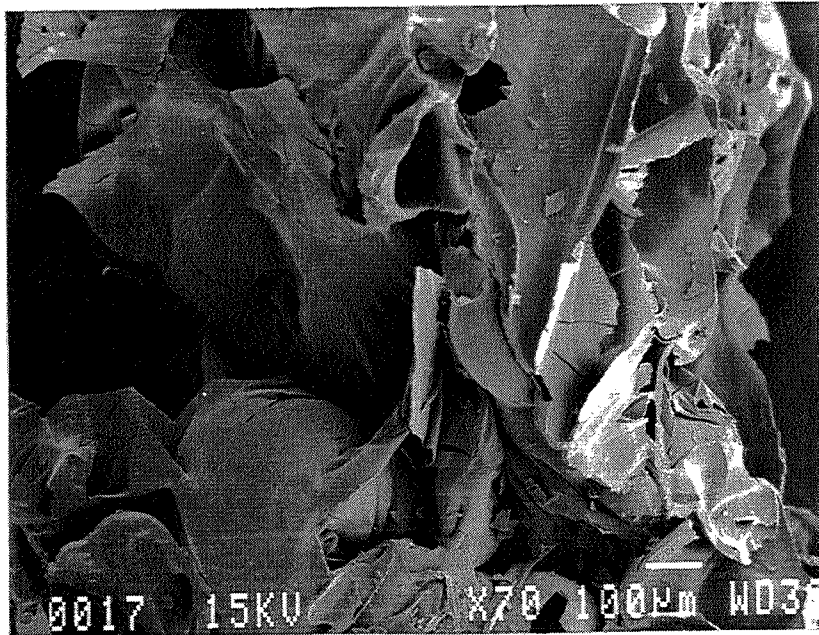


Planche 4:

Observation au M.E.B. de l'intérieur de la "meringue" d'alun anhydre obtenue par déshydratation sous "forte" pression d'argon

III.2.3. Déshydratation sous des pressions intermédiaires d'argon

a. Thermogramme

En déshydratant l'alun non broyé sous des pressions intermédiaires, nous observons trois pertes de masse (figure II.14.). Les deux premières pertes de masse sont accompagnées d'un effet endothermique dont les maximums se situent vers 108°C et 220°C. La dernière perte de masse s'accompagne d'un effet exothermique vers 285°C. En augmentant la pression, le pic endothermique vers 220°C devient plus intense tandis que le pic exothermique vers 285°C diminue d'intensité jusqu'à sa disparition.

b. Identification et caractérisation des phases

La figure II.13. présente les clichés de diffraction de rayons X d'alun déshydraté sous 7980 Pa (60 torr) d'argon à 160, 260 et 360°C. Le produit cuit à 160°C après la première perte de masse est amorphe. Le produit cuit à 360°C après la troisième et dernière perte de masse est de l'anhydre cristallisé. Le produit cuit après la deuxième perte de masse présente les raies de diffraction de l'alun anhydre mais avec une intensité nettement plus faible que pour le produit recuit à 360°C.

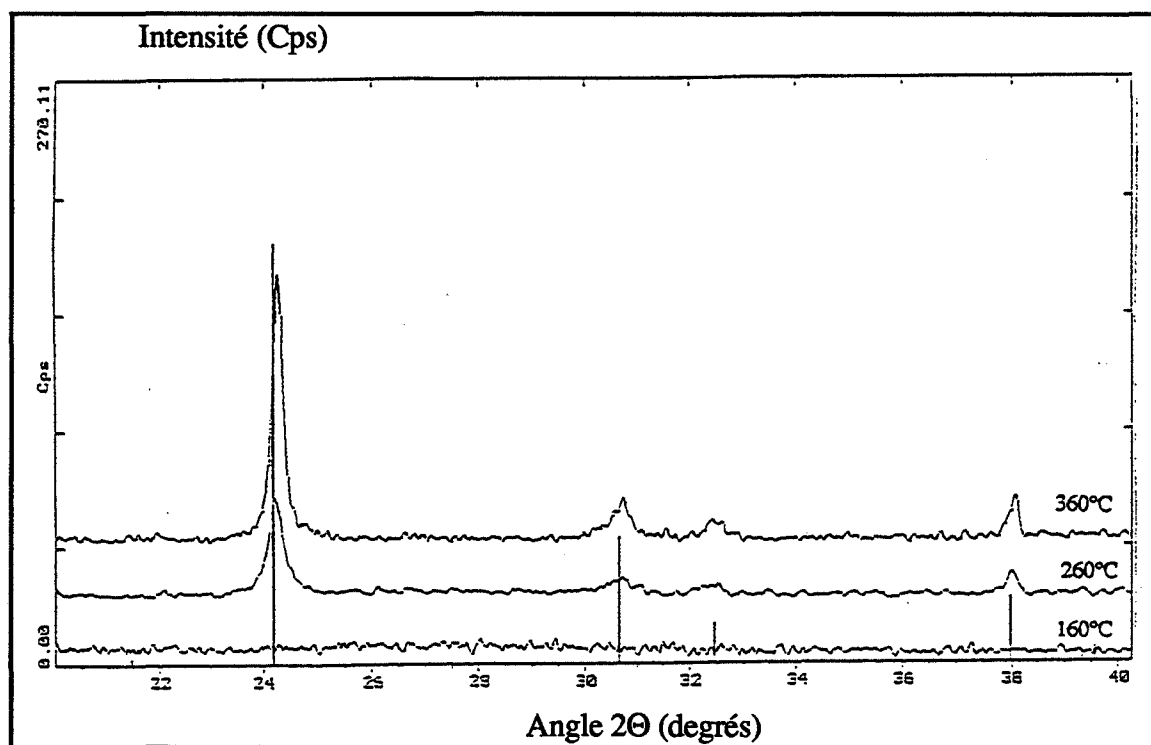


Figure II.13:

Evolution structurale de l'alun d'ammonium au cours de sa déshydratation sous 7980 Pa (60 torr) d'argon

Diffractogrammes de rayons X d'alun cuit à 160, 260 et 360°C

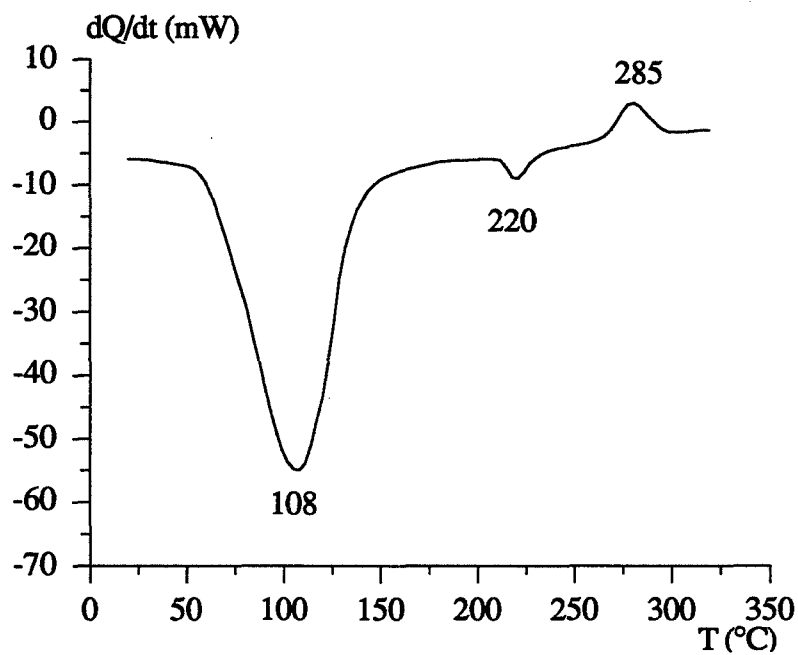
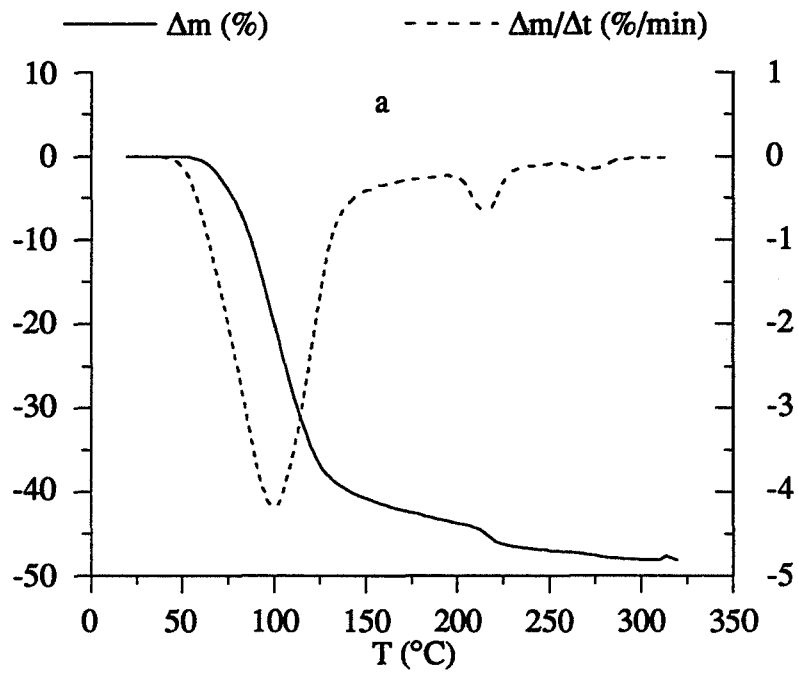


Figure II.14:

Déshydratation de l'alun sous pression intermédiaire d'argon (7980 Pa (60 torr))

a: Perte de masse et dérivée de la perte de masse en fonction de la température

b: Flux de chaleur en fonction de la température

Le nombre de mole d'eau par mole d'alun de chaque produit se détermine à partir des courbes thermogravimétriques. Le produit cuit à 160°C perd 0,70 mole d'eau par mole d'alun lors de la réaction vers 220°C et celui à 260°C perd 0,21 mole d'eau par mole d'alun lors de la réaction vers 285°C. Ces valeurs dépendent de la pression d'argon appliquée dans le domaine des pressions intermédiaires. Par contre la position des pics (à 5°C près) n'en dépend pas.

Le produit déshydraté au four à 160°C sous 7980 Pa (60 torr) possède un volume poreux d'environ 0,17cm³/g et un rayon moyen de pore de 0,62 μm. Il présente une distribution de taille de pores à 2 modes pouvant correspondre à ceux des produits cuits sous "faible" et "forte" pression d'argon (figure II.15). De même sa surface spécifique (3 à 4 m²/g) est comprise entre la surface spécifique de l'amorphe "faible" pression et de l'amorphe "forte" pression. Ceci nous laisse supposer que le produit amorphe à 160°C sous pression intermédiaire d'argon est un mélange de l'amorphe "faible pression" et de l'amorphe "forte pression".

Le produit cuit à 360°C sous 7980 Pa (60 torr) présente également une surface spécifique et un volume poreux intermédiaires entre ceux du produit cuit à 360°C sous "faible" pression et ceux du produit cuit à 360°C sous "forte" pression d'argon.

Remarque: pour les pressions intermédiaires (zone très sensible aux faibles variations de pression) les produits préparés au four ne sont pas strictement identiques aux produits directement déshydratés en T.G.- D.S.C. et les résultats de surface spécifique et de porosité ne seront pas utilisés pour quantifier la fraction d'amorphe "faible" pression présent dans le produit amorphe obtenu à 160°C.

c. Morphologie de l'alun anhydre

Au cours de la déshydratation d'alun non broyé, la forme des grains est conservée. L'analyse au microscope électronique à balayage d'un de ces grains, apporte les résultats suivants: si l'analyse de la surface d'un grain d'alun anhydre est identique à celle obtenue sous "faible" pression d'argon (planche 5), il n'en est plus de même de l'intérieur (planche 6). En effet, l'aspect des "faibles" pressions a disparu au profit de la formation d'une texture en "rose des sables" au coeur du grain. Cette texture est caractéristique d'une recristallisation à partir d'une solution et indique qu'un état "liquide" se forme au coeur du grain.

La déshydratation d'alun non broyé sous une pression intermédiaire d'argon statique conduit à la formation d'un produit amorphe par D.R.X. L'analyse du thermogramme de déshydratation, des diffractogrammes de rayons X aux différentes températures et de la distribution de tailles de pores nous laisse supposer que le produit amorphe à 160°C serait un mélange des 2 amorphes "faible" et "forte pression" (figure II.13.). Le mélange d'amorphes cristalliserait en deux étapes (obtention d'un pic endothermique vers 220°C pour la fraction d'amorphe "forte pression", et d'un pic exothermique vers 285°C pour la fraction d'amorphe "faible pression").

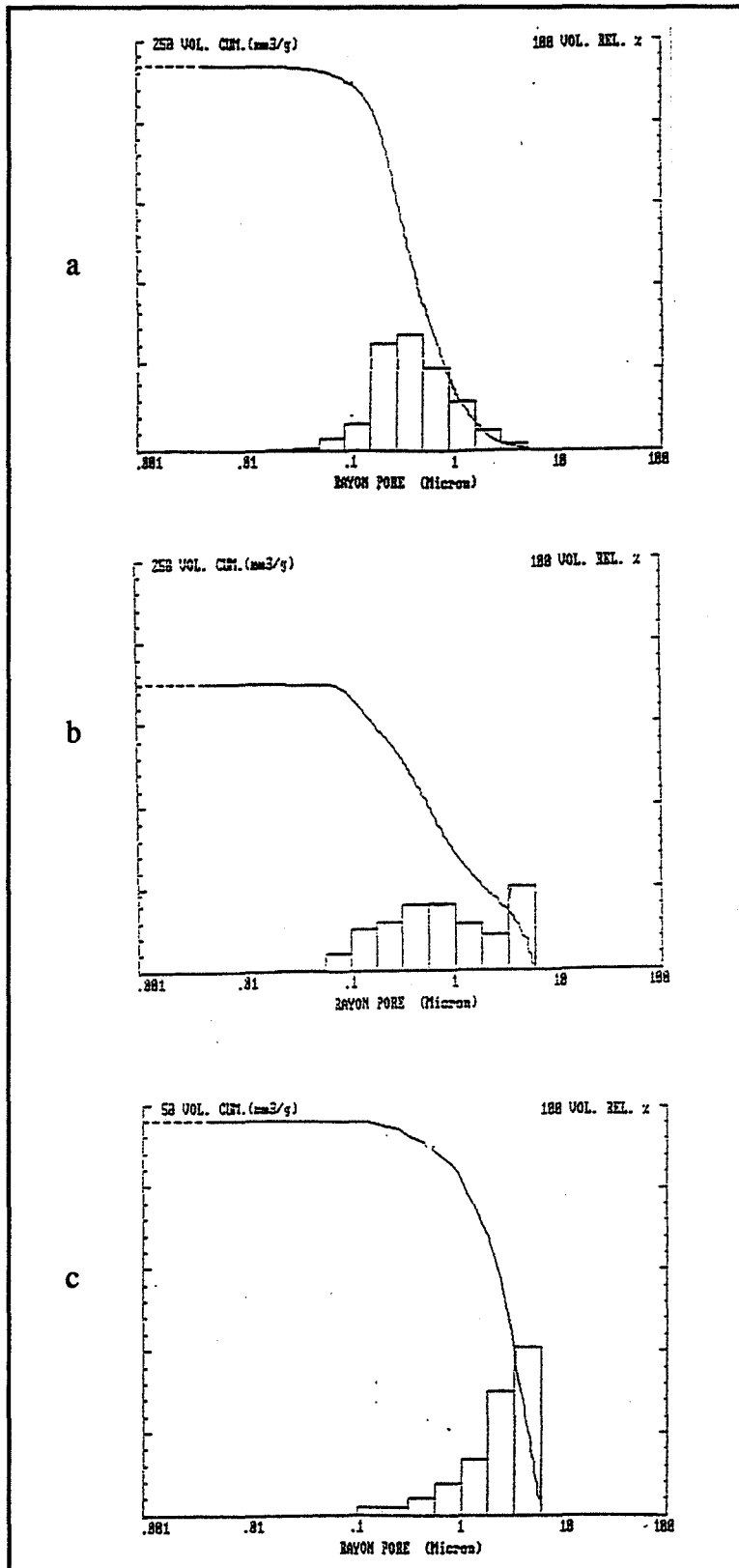


Figure II.15:

Distribution des rayons de pores des produits cuits à 160°C

a: sous "faible" pression d'argon

b: sous pression intermédiaire d'argon

c: sous "forte" pression d'argon

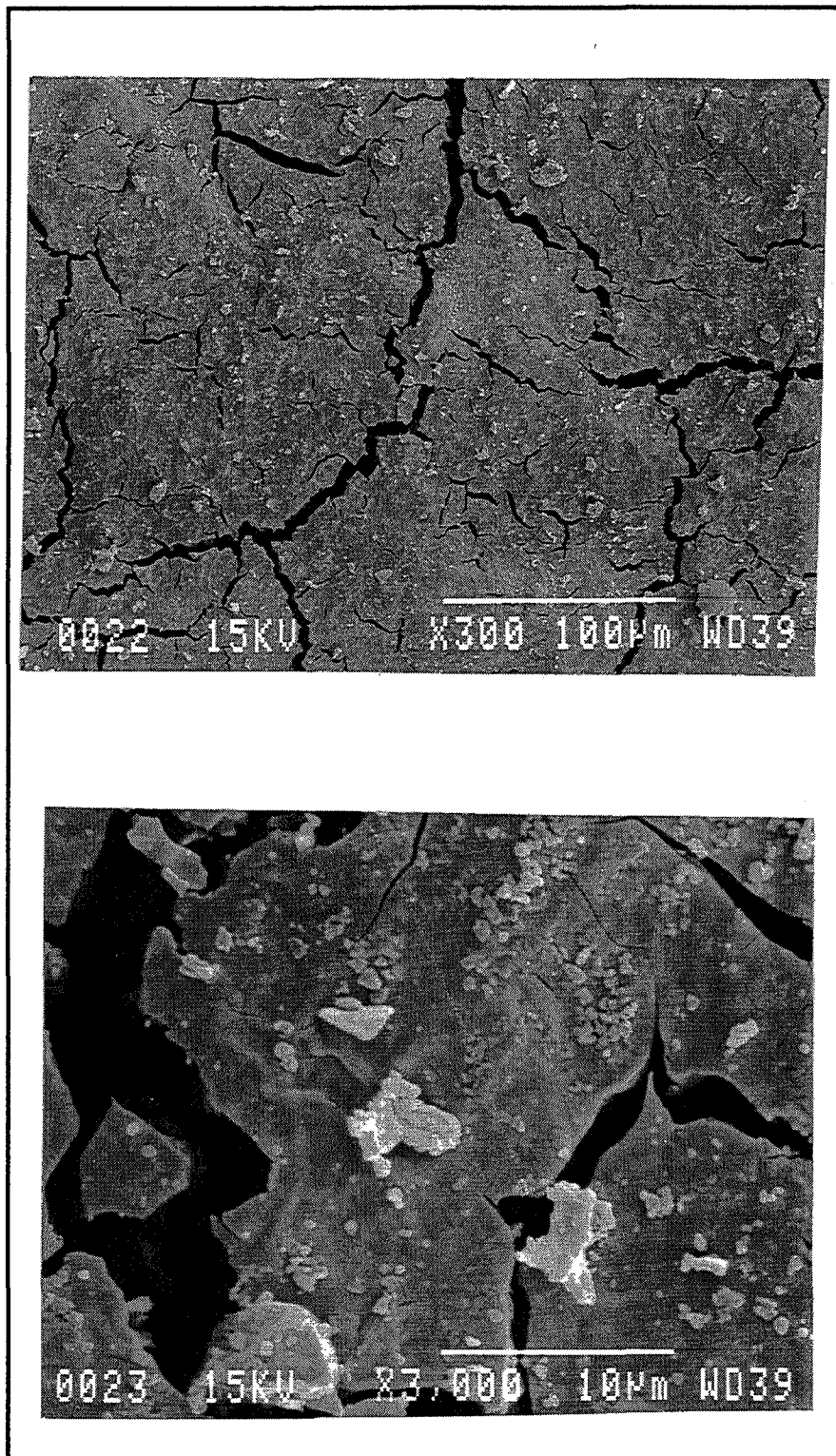


Planche 5:

Observation au M.E.B. de la surface d'un grain d'alun anhydre obtenu par déshydratation sous pression intermédiaire d'argon

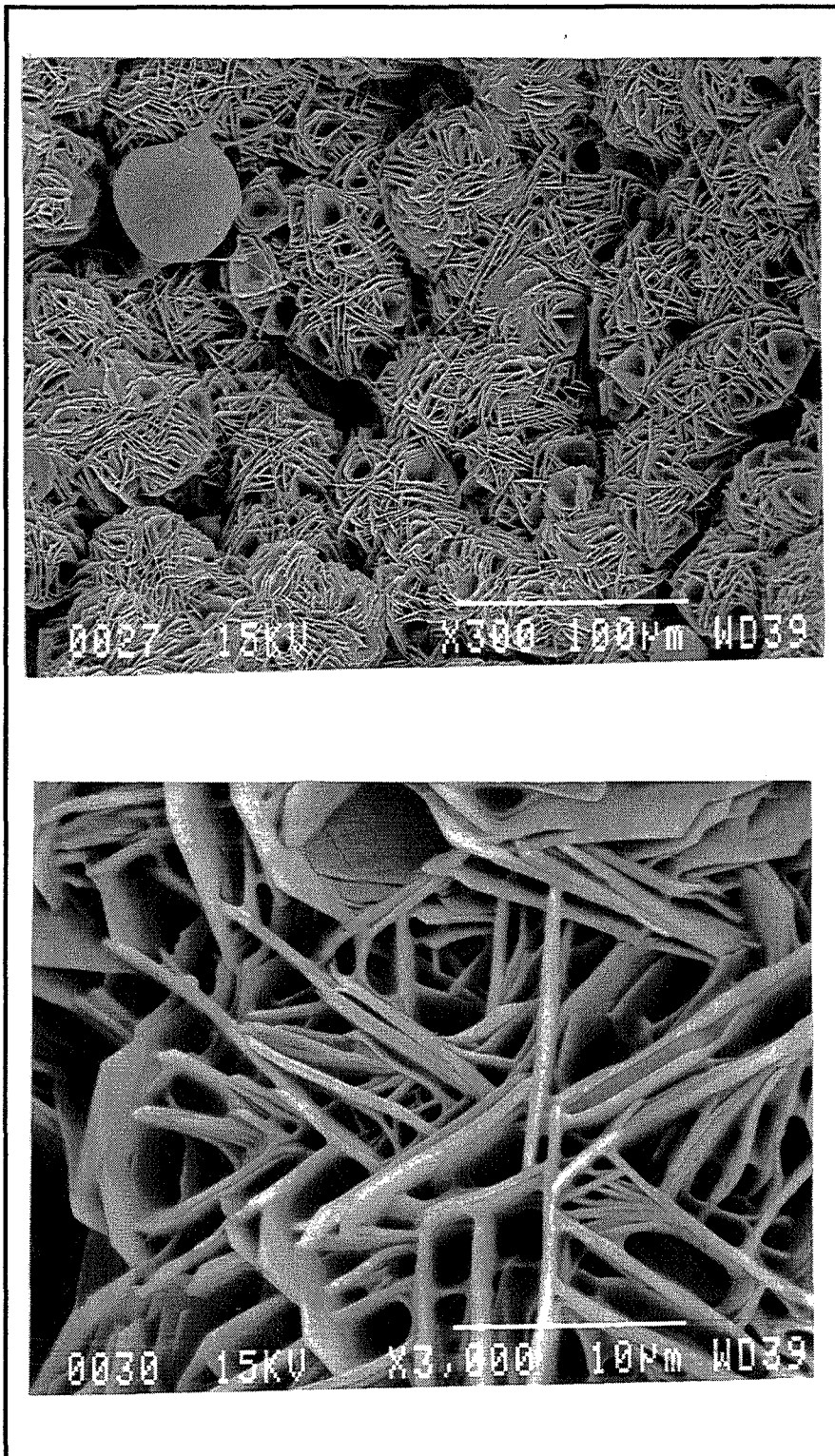


Planche 6:

Observation de l'intérieur d'un grain d'alun anhydre déshydraté sous pression intermédiaire d'argon

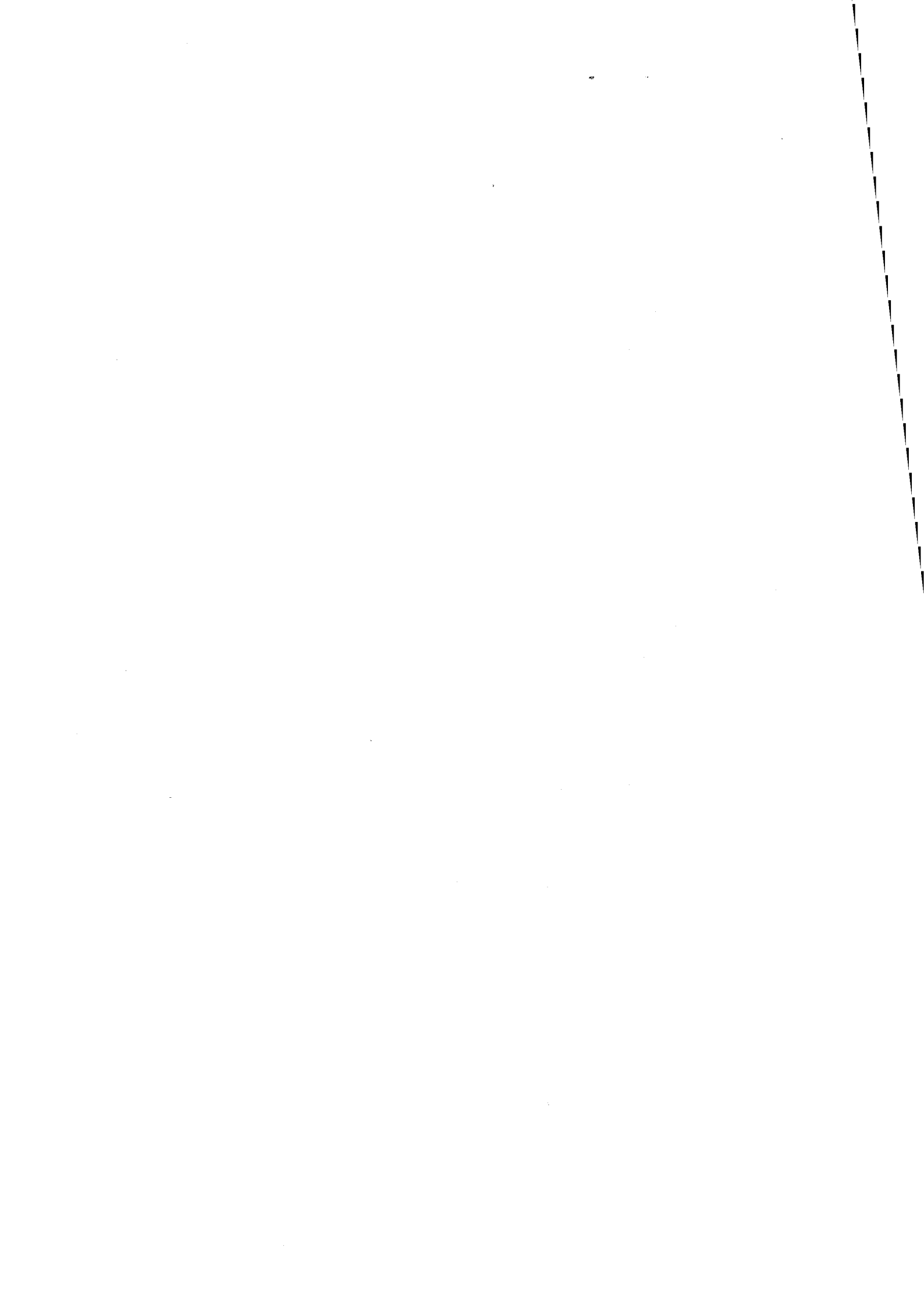
IV. Conclusion sur l'étude de la déshydratation

- * Lorsque de l'alun est déshydraté sous faible pression de vapeur d'eau pure, les grains gardent leur faciès initial. Il se forme avant la phase cristallisée anhydre, une phase amorphe dont le nombre de mole d'eau par mole d'alun est fonction de la pression de vapeur d'eau et de la température.*
- * La déshydratation sous différentes pressions d'argon statiques nous a permis de mettre en évidence pour les fortes pressions le changement de texture des grains d'alun en une texture "meringuée". Lors de la déshydratation sous "faible" et "forte" pressions nous observons des intermédiaires amorphes de texture et de composition différentes. Aux pressions intermédiaires, il se forme probablement un mélange des 2 amorphes "faible" et "forte" pression.*

L'analyse détaillée des thermogrammes et l'essai d'interprétation du rôle de la pression d'argon fera l'objet du prochain chapitre.

Bibliographie

- (1) K. Kohler, W. Franke et G. Henning
Z. Anorg. Allg. Chem., (1965), 340, 68-74
- (2) F. Krauss, A. Fricke et H. Querrenghässer
Z. Anorg. Allg. Chem., (1929), 181, 38
- (3) R.F. Phillips
J. Chem. Soc., (1952), 2578-2583
- (4) Pascal
Nouveau Traité de Chimie Minérale, (1956), 2e Ed. Masson, Paris Tome 6
- (5) H.H. Emons, R. Naumann, K. Köhnke
Z. Anorg. Allg. Chem., (1989), 577, 83-92
- (6) T. Sato, F. Ozawa et S. Ikoma
J. Appl. Chem. Biotechnol., (1978), 28, 811-822
- (7) M. Harmelin
J. of Thermal Analysis, (1969), 1, 137-150
- (8) P.J. Pizzolato et H.A. Papazian
J. of the Amer. Ceram. Soc., (1970), 53 (5), 289
- (9) J.F. Hepburn et R.F. Phillips
J. Chem. Soc., (1952), 2569-2578
- (10) G.P. Acock, W.E. Garner, J. Milsted et H.J. Willavays
Proc. Roy. Soc. London, (1947), 189, Ser. A, 508.



CHAPITRE III

Déshydratation de l'alun : Analyse des résultats Expériences complémentaires Essai d'interprétation

I. Influence de la pression d'argon sur la déshydratation de l'alun

I.1. Relation pression d'argon - pression de vapeur d'eau lors de la cristallisation de l'amorphe "faible" pression

Il importe de comprendre comment varie la pression de vapeur d'eau au niveau de l'échantillon au cours d'un essai sous pression d'argon, car c'est cette pression qui a un rôle direct sur les transformations physico-chimiques. Lors de l'étape de déshydratation, une forte quantité d'eau est produite localement au niveau de l'interface réactionnel. Pour être éliminée cette eau doit diffuser dans le produit formé qui est poreux. Cette diffusion est d'autant plus gênée que la pression d'argon est importante. Ainsi en augmentant la pression d'argon, on augmente la pression de vapeur d'eau à l'interface réactionnel au moment de la déshydratation. Après la déshydratation, l'évolution de la composition de l'amorphe conduit à une production d'eau faible et répartie dans tout l'échantillon. Cette eau est rapidement éliminée et on peut considérer que la pression de vapeur d'eau dans l'échantillon est égale à la pression moyenne dans l'enceinte. Puisqu'on travaille à volume constant, elle est fixée par la quantité de produit déshydraté, et par la température des parties froides, et ne dépend pas de la pression d'argon.

Lors de la déshydratation de l'alun non broyé (20 mg) sous "faible" pression d'argon l'amorphe formé perd lors de sa cristallisation un nombre de mole d'eau fixé (0,36) pour une température de cristallisation donnée (285°C). A partir de la courbe donnant le nombre de mole d'eau de l'amorphe lors de sa cristallisation en fonction de la pression de vapeur d'eau pure (figure II.4) ou de la courbe donnant la température du pic de cristallisation en fonction de la pression de vapeur d'eau pure (figure II.5), nous pouvons déterminer la pression de vapeur d'eau à l'interface réactionnel au moment de la cristallisation de l'amorphe "faible" pression. La pression de vapeur d'eau ainsi trouvée est de l'ordre de 2100 Pa (16 torr). Cette pression correspond sensiblement à la pression de vapeur d'eau dans l'enceinte (point "froid" à environ 17°C).

I.2. Cas des "faibles" et "fortes" pressions d'argon

I.2.1. Transformation de l'alun hydraté en amorphe "faible" et "forte" pressions

- * La décomposition sous "faible" pression (3990 Pa) de l'alun en alun déshydraté amorphe s'effectue vers 105°C en donnant un signal de 670 kJ/mole d'alun et comme cette transformation s'accompagne d'un départ de 11,6 moles d'eau, la variation d'enthalpie de déshydratation correspondante est de 58 kJ/mole d'eau.
- * La déshydratation sous "forte" pression (21280 Pa) de l'alun en amorphe a lieu vers

115°C et donne un pic endothermique d'intensité 530 kJ/mole d'alun, soit 51,5 kJ/mole d'eau pour 10,3 moles d'eau perdues.

1.2.2. Transformation des amorphes "faibles" et "fortes" pressions en anhydre

- * Le signal exothermique de décomposition de l'amorphe "faible" pression est la somme d'un effet endothermique produit par le départ d'eau et d'un effet exothermique lié à la cristallisation de l'amorphe en anhydre.

Nous utiliserons les notations suivantes :

ϵ_{c1} : nombre de moles d'eau par mole d'alun perdu lors de la cristallisation de l'amorphe "faible" pression ($\epsilon_{c1} = 0,36$)

ΔH_{d1} : variation d'enthalpie de déshydratation de l'amorphe "faible" pression (en kJ/mole d'eau)

ΔH_{c1} : variation d'enthalpie de cristallisation de l'amorphe "faible" pression (en kJ/mole d'alun)

ΔH_1 : variation d'enthalpie observée au cours de la transformation de l'amorphe "faible" pression en anhydre (en kJ/mole d'alun)

$$\Delta H_1 = \epsilon_{c1} \Delta H_{d1} + \Delta H_{c1} \quad (1)$$

L'enthalpie associée à une réaction exothermique est négative, ce qui implique :

$$|\Delta H_{c1}| > |\epsilon_{c1} \Delta H_{d1}|$$

- * Le signal endothermique de décomposition de l'amorphe "forte" pression est la somme d'un effet endothermique lié au départ d'eau et d'un effet exothermique lié à la cristallisation de l'amorphe en anhydre.

En adoptant les notations suivantes :

ϵ_{c2} : nombre de moles d'eau par mole d'alun perdu par l'amorphe "forte" pression lors de sa cristallisation ($\epsilon_{c2} = 1,68$)

ΔH_{d2} : variation d'enthalpie de déshydratation de l'amorphe "forte" pression (en kJ/mole d'eau)

ΔH_{c2} : variation d'enthalpie de cristallisation de l'amorphe "forte" pression (en kJ/mole d'alun)

ΔH_2 : variation d'enthalpie observée au cours de la transformation de l'amorphe "forte" pression en anhydre (en kJ/mole d'alun)

$$\Delta H_2 = \epsilon_{c2} \Delta H_{d2} + \Delta H_{c2} \quad (2)$$

L'enthalpie associée à une réaction endothermique est positive, ce qui implique :

$$|\epsilon_{c2} \Delta H_{d2}| > |\Delta H_{c2}|$$

1.2.3. Remarques sur la texture et la structure des amorphes

L'amorphe "faible" pression possède une surface spécifique d'environ 10 m²/g pour un nombre de mole d'eau faible .

Par contre, l'amorphe "forte" pression a une surface spécifique faible (< 1 m²/g) pour un nombre de mole d'eau important (1,68). Si cette eau était adsorbée en monocouche, elle occuperait plus de 300 m²/g de solide, nous pouvons donc admettre que l'eau n'est pas adsorbée mais contenue dans le solide.

L'amorphe "forte" pression cristallise en anhydre à plus basse température que l'amorphe "faible" pression (210°C pour 285°C), ce qui signifie que le réseau de l'amorphe "forte" pression est moins stabilisé par l'eau que l'amorphe "faible" pression. De plus même si l'on admet que les 2 amorphes appartiennent à la même phase, l'énergie de liaison des molécules d'eau au réseau de l'amorphe dépend de la teneur en eau. Par conséquent, les variations d'enthalpie de déshydratation par mole d'eau sont probablement différentes ($\Delta H_{d1} \neq \Delta H_{d2}$).

La morphologie et la texture des 2 amorphes étant totalement différentes, il est possible que les variations d'enthalpie de cristallisation soient distinctes ($\Delta H_{c1} \neq \Delta H_{c2}$).

A partir des analyses thermiques, il aurait été intéressant de déterminer les valeurs de ΔH_{d1} , ΔH_{c1} , ΔH_{d2} et ΔH_{c2} pour pouvoir comparer les 2 amorphes . Toutefois, ceci n'est pas possible étant donné que le phénomène observé est toujours la somme d'un terme de cristallisation et de déshydratation.

Les équations (1) et (2) forment un système de 2 équations à 4 inconnues qui peut se résoudre en première approximation en admettant que ΔH_d et ΔH_c sont identiques pour les 2 amorphes.

Bien que cette hypothèse ne soit pas fondée, nous avons résolu ce système afin d'obtenir un ordre de grandeur des enthalpies. Les valeurs trouvées sont :

$$\Delta H_d = 54,5 \text{ kJ/mole d'eau} \quad \text{et} \quad \Delta H_c = -57,5 \text{ kJ/mole d'alun}$$

La variation d'enthalpie de déshydratation est de l'ordre de grandeur des chaleurs de déshydratation des hydrates cristallins. La variation d'enthalpie de cristallisation est élevée.

I.3. Cas des pressions intermédiaires

1.3.1. Analyse thermique

Sous pression intermédiaire, l'alun se transforme vers 108°C en un produit amorphe. Cette déshydratation s'accompagne d'un signal endothermique de 595 kJ/mole d'alun,

soit 54 kJ/mole d'eau pour une pression intermédiaire de 7980 Pa.

Le solide amorphe à 160°C obtenu par déshydratation sous pression intermédiaire se décompose en alun anhydre en donnant quelles que soient les conditions ultérieures de pression un pic endothermique vers 220°C et un pic exothermique vers 285°C.

La présence simultanée de ces 2 pics semble indiquer que ce solide amorphe est un mélange d'amorphe "faible" et "forte" pression.

Pour chaque pression d'argon exercée, nous pouvons déterminer les fractions :

$$x_1 = \frac{\Delta H_1 (P)}{\Delta H_1} \quad \text{et} \quad x_2 = \frac{\Delta H_2 (P)}{\Delta H_2}$$

où : $\Delta H_1 (P)$ est la mesure de l'intensité du pic exothermique à 285°C sous la pression P

$\Delta H_2 (P)$ est la mesure de l'intensité du pic endothermique à 220°C sous la pression P

ΔH_1 et ΔH_2 ont été définis précédemment

Ces fractions représentent les fractions d'amorphe "faible" et "forte" pressions.

Expérimentalement, nous montrons que quelle que soit la pression d'argon P exercée, il se forme un mélange en vérifiant que $x_1 + x_2 = 1$ et l'évolution du pourcentage d'amorphe "faible" et "forte" pressions est représentée sur la figure III.1.

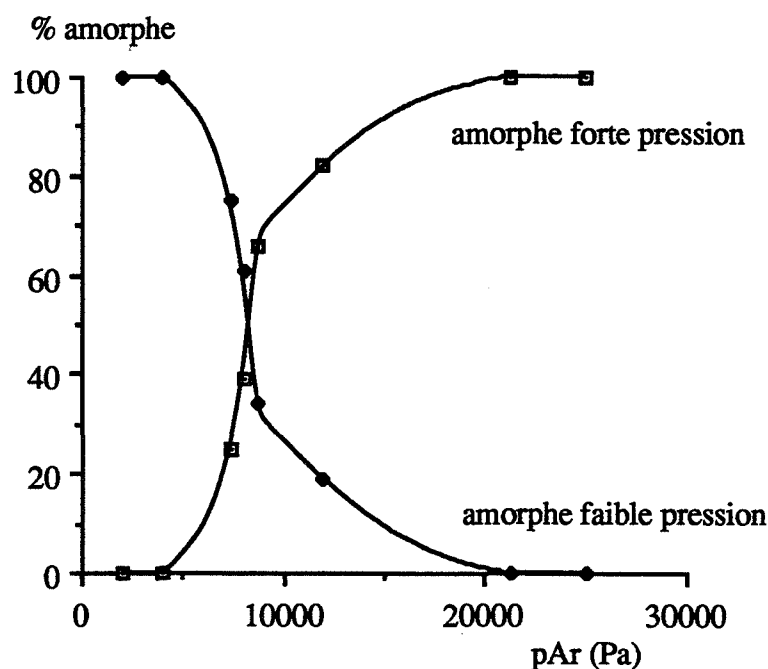


Figure III.1:

Evolution du pourcentage d'amorphe "faible" et "forte" pression d'argon en fonction de la pression d'argon statique

1.3.2. Caractéristique des produits formés sous pression intermédiaire d'argon

La présence d'un mélange d'amorphe "faible" et "forte" pressions pour un produit cuit à 160°C en T.G.-D.S.C. sous pression d'argon intermédiaire ne peut pas être mise en évidence par diffraction des rayons X ou par spectrométrie infra-rouge. Il ne nous est donc pas possible de dire à partir de ces analyses si les 2 formes d'amorphe appartiennent à 2 phases distinctes ou une même phase dont la texture et la composition dépendraient de la pression d'argon.

II. Diffusion de la vapeur d'eau à travers le solide

II.1. Mise en évidence du problème de diffusion de la vapeur d'eau et influence de la pression d'argon sur cette diffusion

Afin d'interpréter le rôle de la pression d'argon, nous avons analysé, par diffraction des rayons X, la surface et le coeur de produits cuits à 160, 260 et 360°C sous différentes pressions d'argon :

- * Sous "faible" pression, il n'y a pas de différence de composition entre le coeur et la surface des grains. En effet, à 160 et 260°C, la totalité du produit est amorphe. A 360°C, l'intégralité de l'échantillon est de l'alun anhydre cristallisé (figure III.2.).

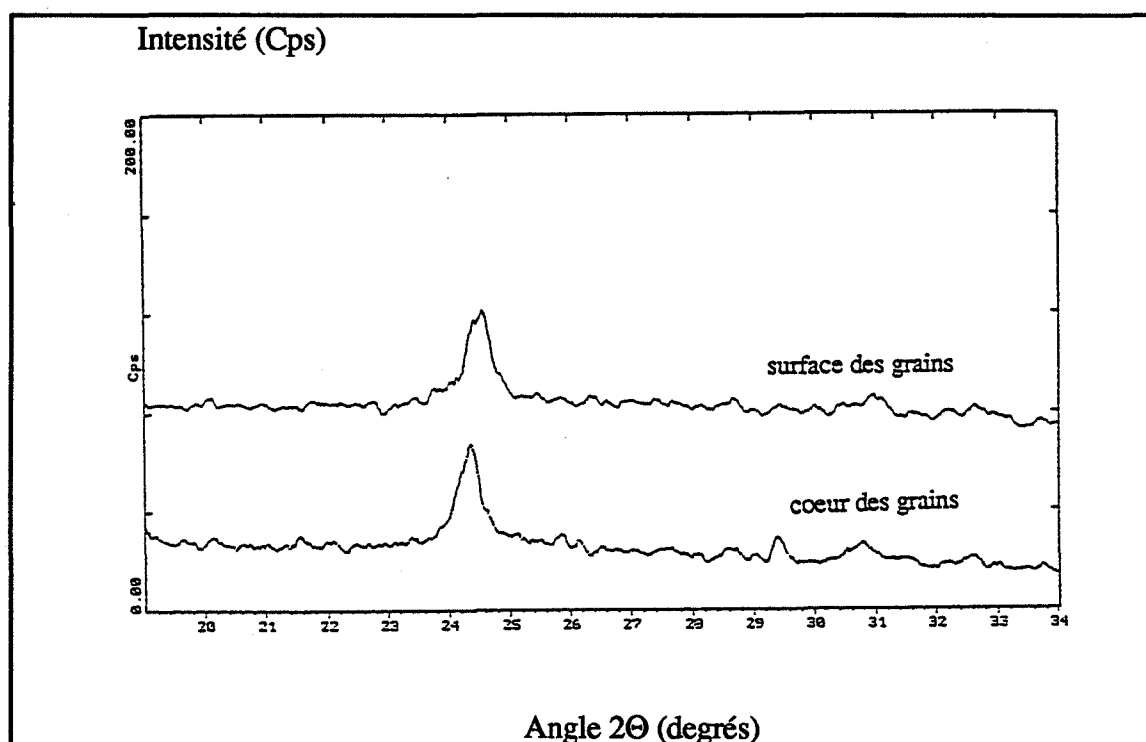


Figure III.2:

Diffractogrammes de rayons X de la surface et du coeur de grains d'alun déshydraté à 360°C sous "faible" pression d'argon

* Sous pression intermédiaire, il existe une différence de composition entre le coeur et la surface des grains d'alun cuits à 260°C de même qu'entre le produit du fond et celui de la surface de la nacelle (figure III.3.). L'analyse des échantillons obtenus à cette température pour plusieurs pressions intermédiaires indique que l'anhydre cristallisé n'apparaît en surface des grains que pour une pression d'argon d'environ 10640 Pa contre 7980 Pa pour le coeur des grains (figure III.4.). On peut en déduire que l'amorphe "forte" pression se forme préférentiellement au coeur des grains, et au fond de la nacelle, puisque l'anhydre cristallisé à 260°C provient de l'amorphe "forte" pression.

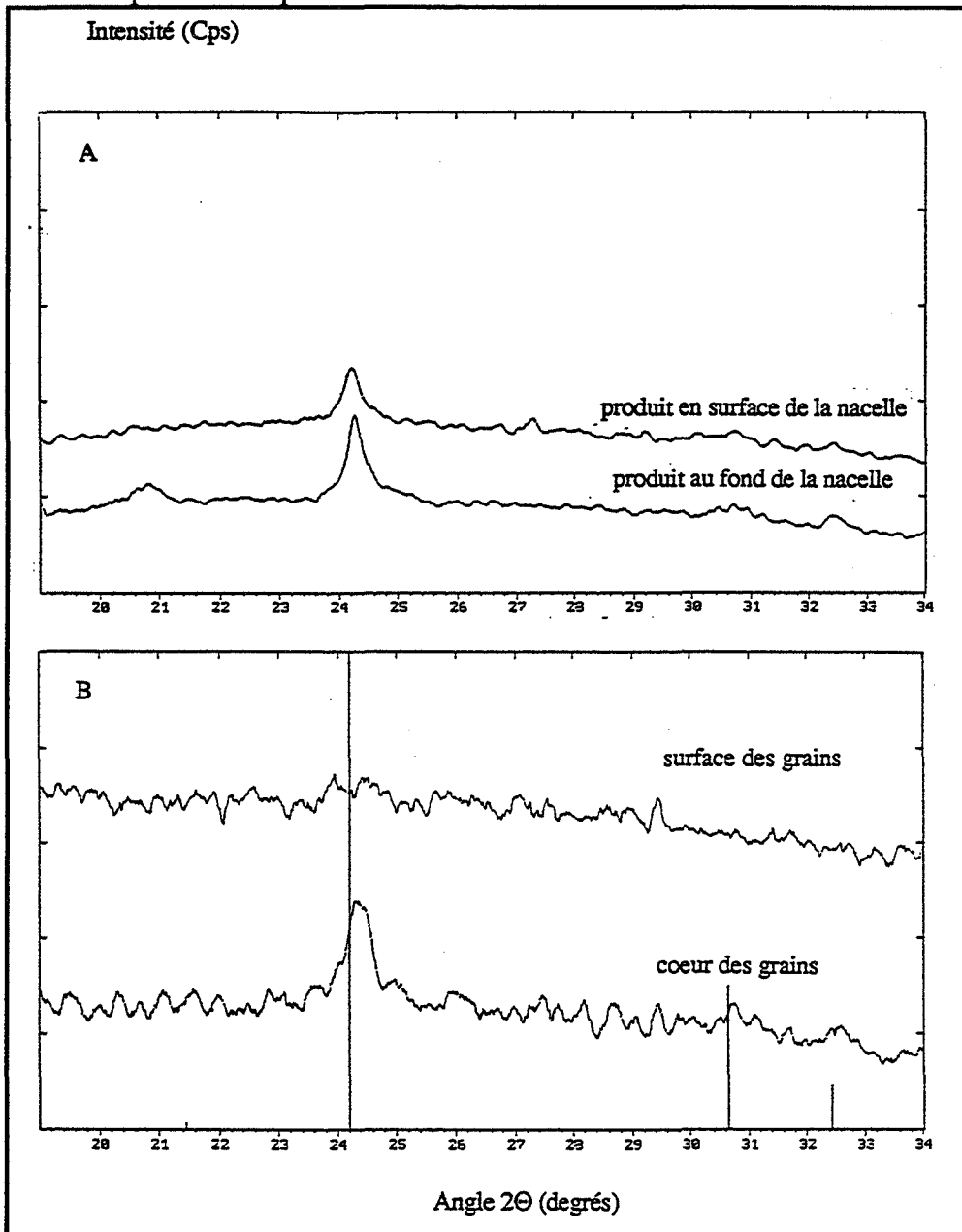


Figure III.3:

Diffractogrammes de rayons X d'alun déshydraté à 260°C sous pression intermédiaire d'argon (7980 Pa)

A: analyse de grains broyés en surface et au fond de la nacelle

B: analyse de la surface et du coeur de plusieurs grains

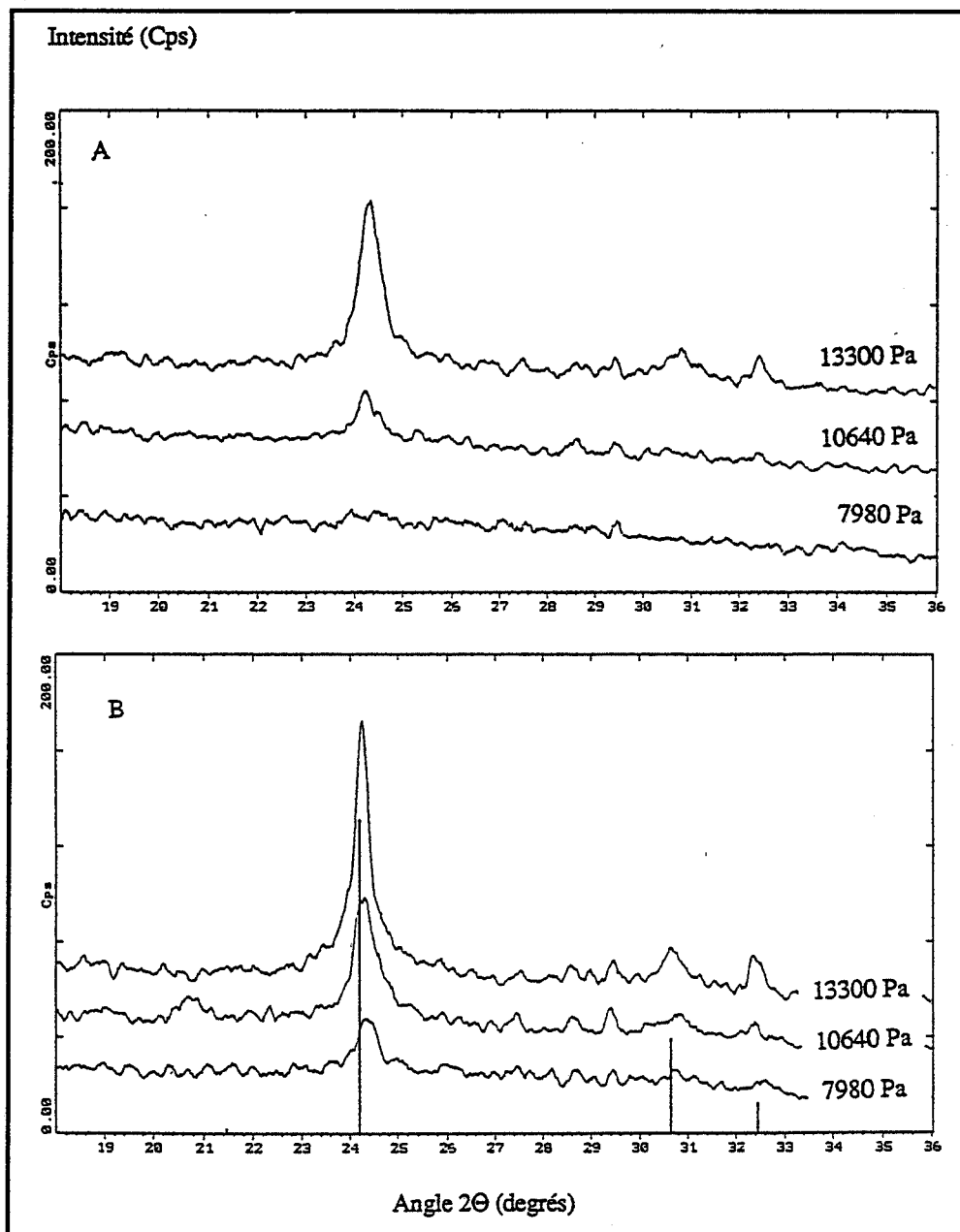


Figure III.4:

Diffractogrammes de rayons X d'alun déshydraté à 260°C sous pression intermédiaire d'argon (7980, 10640 et 13300 Pa)

A: analyse en surface des grains

B: analyse au coeur des grains

* Sous forte pression, la surface et le coeur des grains cuits à 260 et 360°C présentent sensiblement la même quantité d'anhydre cristallisé (figure III.5.).

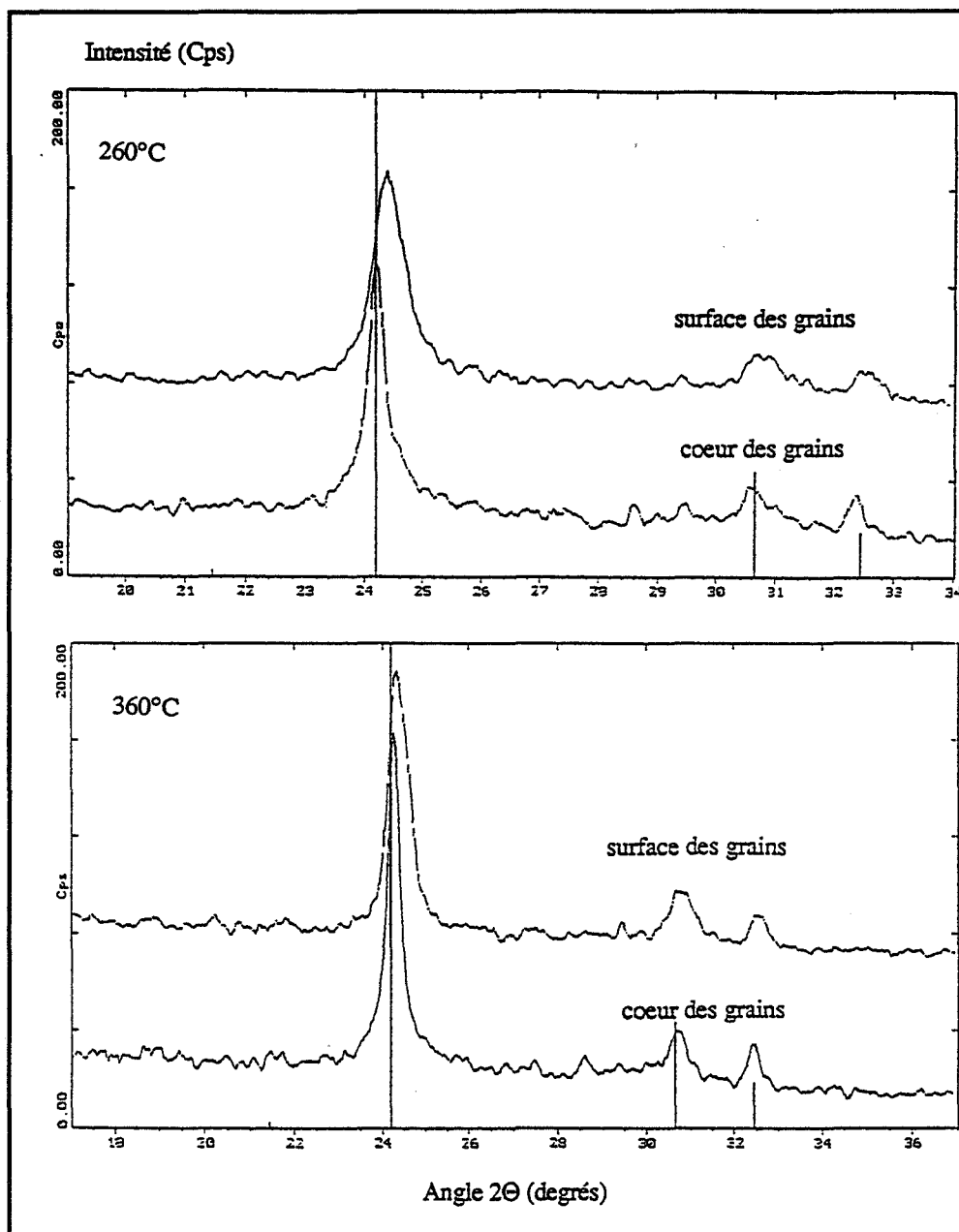


Figure III.5:

Diffractogrammes de rayons X de la surface et du coeur de grains d'alun déshydraté sous forte pression d'argon (21280 Pa) à 260 et 360°C

La vingtaine de milligrammes d'alun non broyé disposée dans une nacelle de T.G.-D.S.C. correspond à un empilement de 5 à 6 grains d'alun d'environ 1 à 2 mm de diamètre. Au sein de l'échantillon, se crée au cours de la déshydratation un gradient de pression de vapeur d'eau à l'intérieur des grains et entre les grains. Dans le cas de grains compacts, les modèles (annexe 4) montrent que le gradient de pression de vapeur d'eau depuis l'extérieur de l'échantillon jusqu'à l'interface réactionnel est sensiblement égal au gradient de pression intergranulaire à la profondeur h . Ce gradient de pression augmente avec la vitesse de réaction v , avec la profondeur z et avec la pression d'argon P (par l'intermédiaire du coefficient de diffusion D_e). Supposons qu'un état "liquide" apparaisse pour une pression de vapeur d'eau

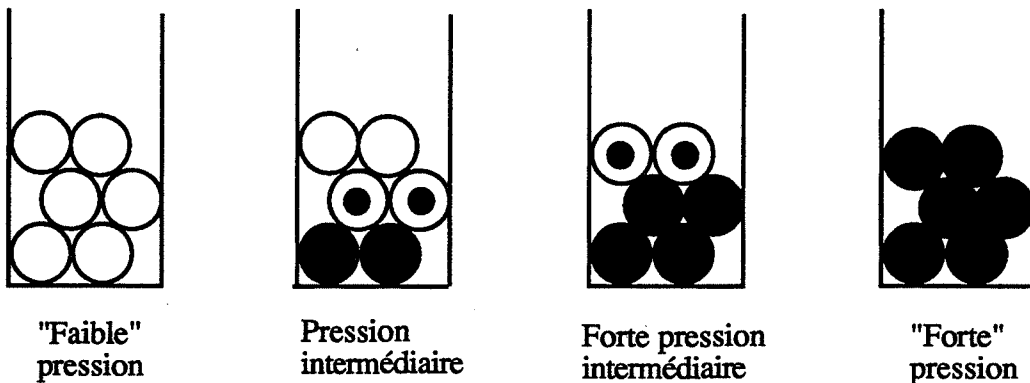
critique P_C à l'interface réactionnel:

- aux "faibles" pressions d'argon, D_e est très grand et ΔP est tel que la pression de vapeur d'eau en tout point du grain reste inférieure à P_C . Il n'y a pas formation de l'état "liquide".

- aux pressions intermédiaires d'argon, D_e est plus faible. Au début de la réaction, la vitesse de réaction est faible et le gradient ΔP est tel que la pression de vapeur d'eau est partout inférieure à P_C . Puis la vitesse de réaction augmente. A partir d'une certaine vitesse le gradient ΔP au fond de la nacelle (là où il est maximal) augmente et la pression de vapeur d'eau devient supérieure à P_C . L'interface réactionnel est à une position r_0 à l'intérieur des grains. L'état liquide apparaît alors à l'interface pour tous les grains du fond de la nacelle. Lorsque la vitesse continue d'augmenter le gradient ΔP est tel que la pression de vapeur d'eau devient supérieur à P_C pour $z < h$: l'état liquide apparaît à cette profondeur z , pour une position de l'interface plus proche du coeur. Après le maximum de vitesse, le gradient de pression à la profondeur z va diminuer jusqu'à ce que la pression de vapeur d'eau descende en dessous de P_C . L'état "liquide" disparaît alors, d'abord pour les grains plus proches du haut du creuset, pour finir par les grains au fond du creuset. Ceci explique donc la raison pour laquelle il se forme préférentiellement de l'amorphe "forte" pression au fond de la nacelle et au coeur des grains.

- aux "fortes" pressions d'argon, D_e est très petit, donc ΔP est très grand: l'état "liquide" apparaît plus tôt et disparaît plus tard. Il ne se forme quasiment que de l'amorphe "forte" pression.

Schématiquement:



■ Partie du grain d'alun où la pression à l'interface dépasse la pression critique

Le système semble régi par la diffusion de la vapeur d'eau à travers le solide.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons modifié des paramètres qui jouent un rôle sur la diffusion de la vapeur d'eau au sein de l'échantillon, à savoir la dimension des grains d'alun, la vitesse de déshydratation ainsi que l'épaisseur de la couche de solide.

II.1.1. Influence de la granulométrie

La dimension des grains d'alun initiaux est réduite par broyage. Après avoir vérifié que ce procédé ne modifie pas la phase initiale, nous conservons une tranche granulométrique inférieure à 30 μm . Cet alun broyé (20 mg) est décomposé sous 7980 Pa d'argon en T.G.-D.S.C. La comparaison du thermogramme obtenu avec celui de l'alun non broyé (figure III.6.) indique que le pic vers 210°C caractéristique de l'amorphe "forte" pression a disparu. Ces expériences sont confirmées par A.T.D. et indiquent que le broyage favorise la formation d'amorphe "faible" pression au cours de la déshydratation.

II.1.2. Influence de la vitesse de montée en température

L'alun non broyé (20 mg) est déshydraté sous pression intermédiaire (7980 Pa) d'argon à 2 vitesses de montée en température (figure III.7.). L'augmentation de la vitesse de montée en température entraîne l'augmentation d'intensité du pic endothermique vers 220°C. Le phénomène est également observé en A.T.D. et montre que l'augmentation de vitesse favorise la formation d'amorphe "forte" pression.

II.1.3. Influence de la quantité de produit

Trois quantités d'alun non broyé (10, 31 et 53 mg) sont déshydratés en T.G.-D.S.C. à la vitesse de montée en température de 5°C/min sous 7980 Pa d'argon (figure III.8.).

L'augmentation de la masse d'alun favorise la formation d'amorphe "forte" pression au détriment de l'amorphe "faible" pression. Par A.T.D., il est également possible de vérifier que l'augmentation de la prise d'essai a le même effet que ci-dessus.

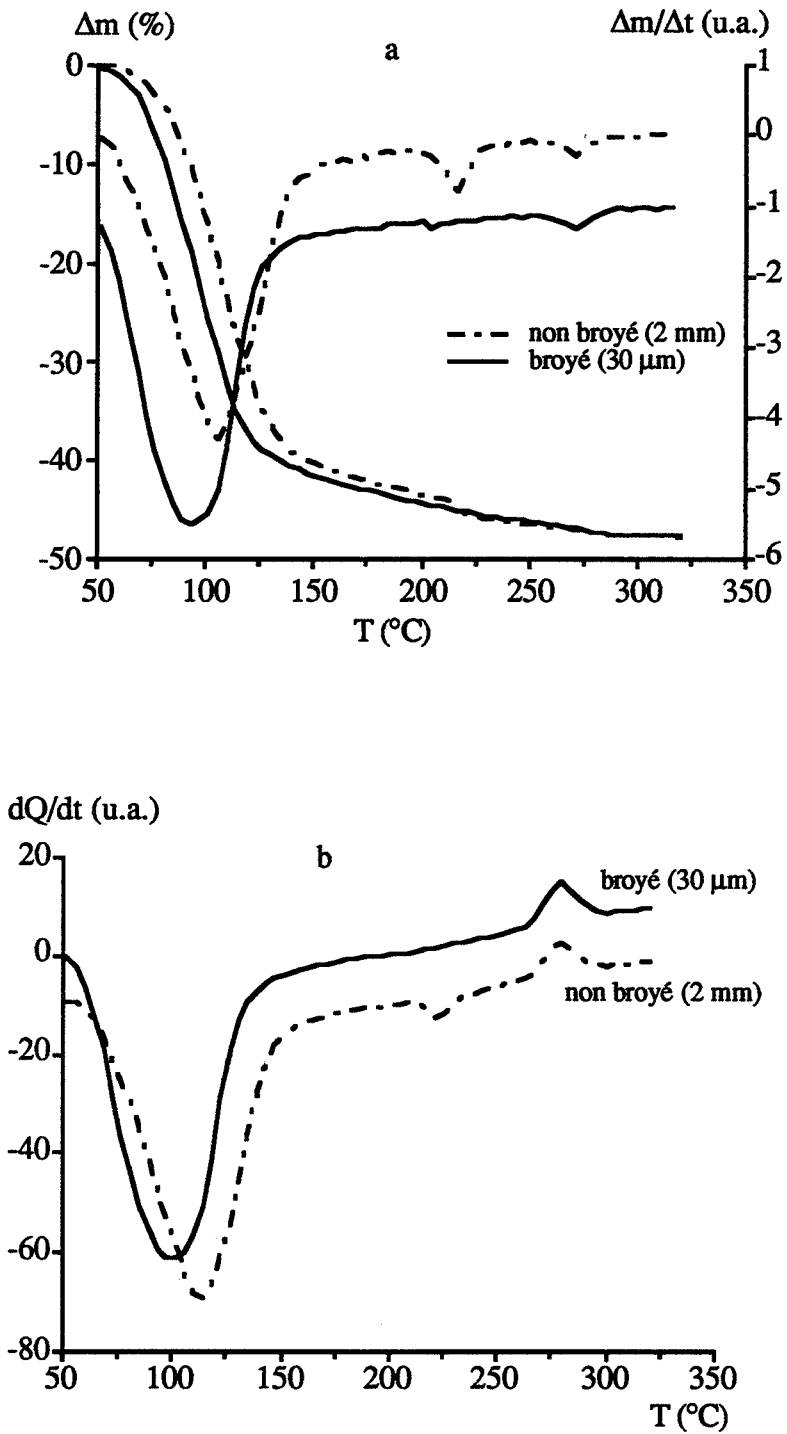


Figure III.6:

Influence de la granulométrie sur la déshydratation de l'alun sous pression intermédiaire d'argon (7980 Pa)

a: Perte de masse et dérivée de la perte de masse en fonction de la température

b: Flux de chaleur en fonction de la température

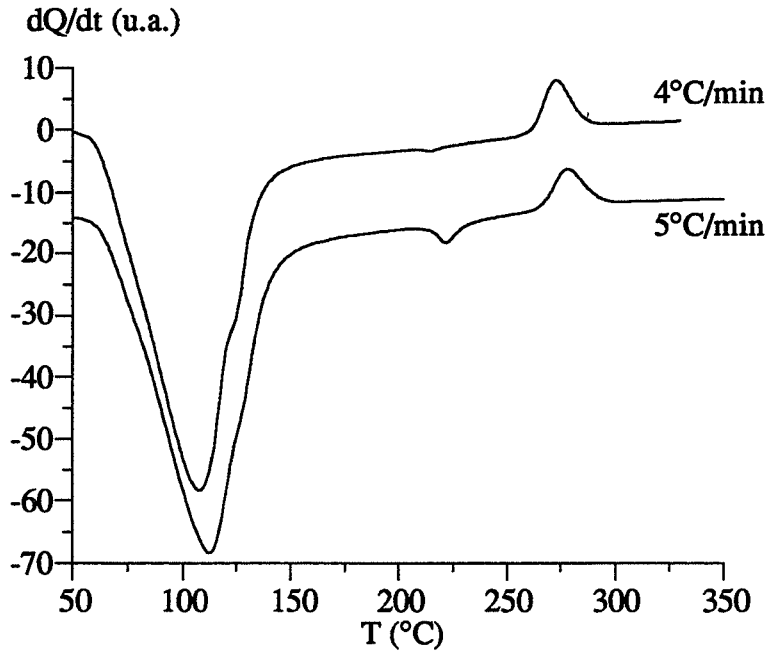


Figure III.7:

Influence de la vitesse de montée en température sur la déshydratation de l'alun sous pression intermédiaire d'argon (7980 Pa)

Flux de chaleur en fonction de la température

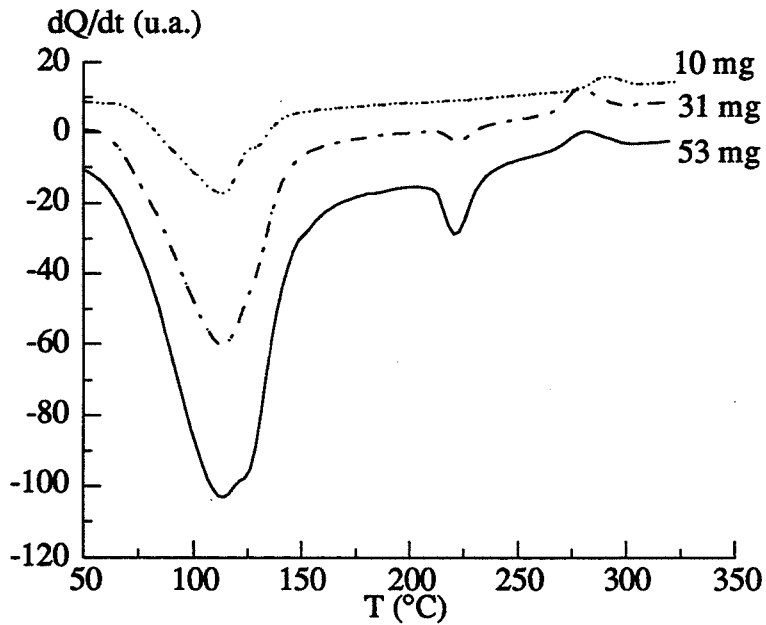


Figure III.8:

Influence de la quantité de produit sur la déshydratation de l'alun sous pression intermédiaire d'argon (7980 Pa)

Flux de chaleur en fonction de la température

II.2. Interprétation et discussion

** Influence de la granulométrie*

En réduisant la dimension des grains, la diffusion intragranulaire est favorisée tandis que la diffusion intergranulaire n'est pratiquement pas modifiée (annexe 4). Donc globalement, la diffusion de la vapeur d'eau au sein des pores de l'échantillon se fait plus facilement. Le gradient de pression de vapeur d'eau créé au sein d'un produit broyé est inférieur à celui d'un solide non broyé, ce qui explique la formation d'amorphe "faible" pression.

** Influence de la vitesse de montée en température*

L'augmentation de la vitesse de montée en température entraîne l'augmentation de la vitesse de déshydratation. La conséquence est un gradient de pression de vapeur d'eau intragranulaire et intergranulaire plus élevé qui favorise la formation d'amorphe "forte" pression.

** Influence de la quantité de produit*

L'influence de la quantité d'alun non broyé se traduit par la variation de l'épaisseur de la couche de produit. Lorsque cette épaisseur augmente le gradient de pression de vapeur d'eau intergranulaire est augmenté. Globalement, le gradient de pression de vapeur d'eau au sein de l'échantillon est plus élevé et par conséquent la quantité d'amorphe "forte" pression est plus importante.

Nous venons de montrer que la formation d'amorphe "faible" ou "forte" pression est un phénomène très sensible aux conditions expérimentales. Ceci semble indiquer l'existence d'une "pression critique". Schématiquement, en-dessous de cette "pression critique", le produit ne se déshydraterait qu'en amorphe "faible pression". Au-dessus, il y aurait formation de l'amorphe "forte" pression.

III. Mécanismes de déshydratation de l'alun. Interprétation du rôle de la pression d'argon

Dans cette partie, nous chercherons à interpréter le rôle de la pression d'argon sur le type de déshydratation observé expérimentalement, à savoir :

1. Les amorphes obtenus sous "faible" et sous "forte" pressions d'argon ont une température de cristallisation, et une teneur en eau à la cristallisation qui sont différentes, mais qui ne dépendent pas de la pression d'argon dans chacun des cas limites.

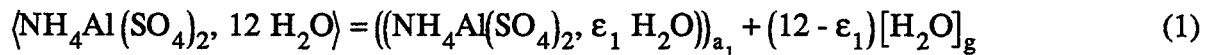
2. La déshydratation sous "forte" pression d'argon conduit, à un certain stade du processus, à la formation d'un état "liquide".
3. Sous pression intermédiaire d'argon, on observe un mélange des 2 types d'amorphes.

Nous écrivons les réactions sous forme globale (non élémentaire).

On notera entre < > les phases cristallisées, que l'on suppose stoechiométriques, et entre (()) la phase amorphe, pour rappeler qu'il s'agit d'une solution d'eau dans une structure amorphe de l'alun.

III.1. Déshydratation sous "faible" pression d'argon (Mécanisme M₁)

* Formation d'un amorphe "a₁" (amorphe "faible" pression) avec dégagement d'eau gazeuse

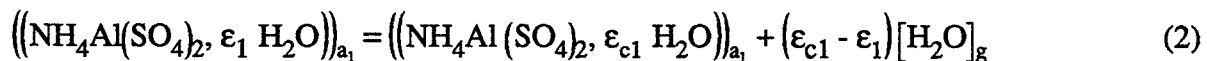


Rappelons que cette écriture est globale, et que les coefficients ε_1 et $(12 - \varepsilon_1)$ ne sont pas des coefficients stoechiométriques, mais résultent de l'équilibre entre la phase amorphe et la vapeur d'eau, et dépendent de la pression de vapeur d'eau à l'interface réactionnel.

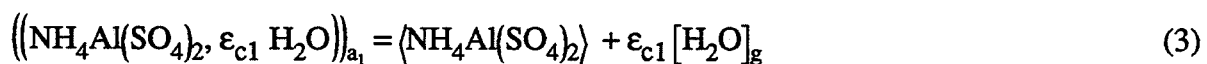
Au fur et à mesure que la réaction évolue, la pression de vapeur d'eau à l'interface réactionnel augmente (au moins dans un premier temps). La valeur de ε_1 augmente alors. Si au cours de la réaction, la pression de vapeur d'eau ne dépasse jamais la pression de vapeur saturante à la température considérée, ou la pression critique de formation d'une phase amorphe plus riche en eau, alors l'écriture (1) décrit bien la réaction de décomposition à tout instant. Seule la valeur de ε_1 évolue au cours de la réaction. Dans le cas contraire, il faudra envisager un autre mécanisme (voir plus loin).

* Evolution de la composition de l'amorphe avec la température

Après la fin de la première étape de déshydratation (formation de l'amorphe), l'eau diffuse dans l'enceinte et la pression de vapeur d'eau tend vers une constante. L'équilibre de l'amorphe avec la vapeur d'eau impose alors une diminution de la teneur en eau de l'amorphe lorsque la température augmente, que l'on peut schématiser entre la température de décomposition et la température de cristallisation :



* Cristallisation de l'amorphe en anhydre



Les valeurs de ϵ_{c1} et de la température de cristallisation T_{c1} ne dépendent que de la pression de vapeur d'eau dans l'enceinte, et sont donc indépendantes de la pression d'argon.

III.2. Déshydratation sous "forte" pression d'argon

Sous "forte" pression d'argon, il se forme un état "liquide". Cet état "liquide" peut provenir :

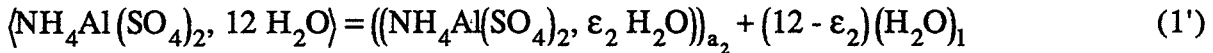
- soit de l'eau de décomposition qui condenserait,
- soit de l'amorphe formé, qui serait "liquide" au-delà d'une certaine pression de vapeur d'eau à l'interface

(nous éliminons l'hypothèse d'une fusion congruente du produit de départ, l'alun à 12 mole d'eau, car celle-ci donnerait lieu à un signal endothermique sans perte de masse, ce qui n'a jamais été observé en T.G.-D.S.C.).

III.2.1. Formation d'eau liquide (Mécanisme M_2)

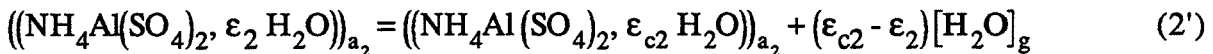
Lorsque la pression de vapeur d'eau à l'interface réactionnel dépasse la pression de vapeur saturante, la réaction produit de l'eau liquide :

* Formation d'un amorphe " a_2 " (amorphe "forte" pression) avec dégagement d'eau liquide

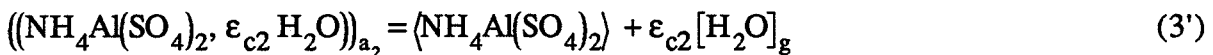


La valeur de ϵ_2 résulte de l'équilibre entre l'amorphe et l'eau liquide. A priori, cet amorphe a une structure différente de l'amorphe en équilibre avec l'eau gazeuse. Pour cette raison, nous le notons " a_2 ".

* Evolution de la composition de l'amorphe avec la température



* Cristallisation de l'amorphe en anhydre

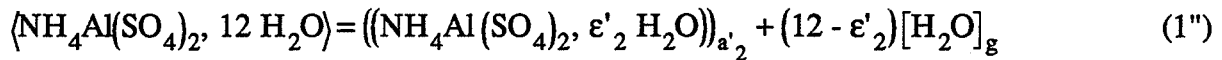


Comme pour l'amorphe " a_1 ", la composition ϵ_{c2} et la température T_{c2} de cristallisation ne dépendent pas de la pression d'argon, mais elles sont différentes de ϵ_{c1} et T_{c1} puisqu'il ne s'agit pas de la même phase amorphe.

III.2.2. Formation d'un alun "liquide" ou alun fondu (Mécanisme M'2)

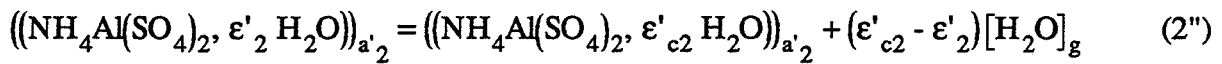
Lorsque la pression de vapeur d'eau à l'interface réactionnel augmente, il se peut qu'une seconde phase amorphe " a'2 ", plus riche en eau, devienne plus stable que l'amorphe a₁. Ceci peut se produire à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante. Si cette phase est dans un état proche de l'état liquide (amorphe "forte" pression fondu), on explique ainsi l'apparition d'un "liquide" sous forte pression d'argon.

* Formation d'un alun amorphe "liquide" (alun amorphe "forte" pression fondu)

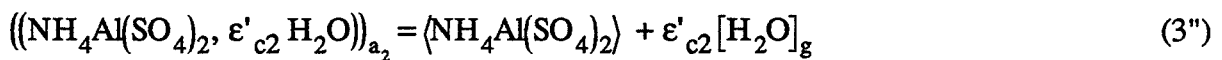


Cette écriture correspond en fait à une fusion non congruente.

* Evolution de la composition de l'amorphe avec la température



* Cristallisation de l'alun anhydre



ε'_{c2} et la température de cristallisation T'_{c2} ne dépendent pas de la pression d'argon appliquée, mais uniquement du type d'amorphe formé.

III.3 Déshydratation sous pression intermédiaire d'argon

La déshydratation de l'alun sous pression intermédiaire conduit à la formation d'un mélange d'amorphe "faible" et "forte" pression. Ceci provient d'une hétérogénéité au sein de l'échantillon (paragraphe II.1.). En certaines parties de l'échantillon (surface de la nacelle, surface des grains), le mécanisme de déshydratation M_1 prédomine. En d'autres parties (fond de la nacelle, coeur des grains), le mécanisme de déshydratation M_2 ou M_2' intervient.

En somme, lorsque nous augmentons la pression d'argon au-dessus de l'échantillon, nous passons d'un mécanisme de déshydratation M_1 à un mécanisme de déshydratation M_2 ou M_2' l'origine de ce changement étant lié à des problèmes de diffusion de la vapeur d'eau et à l'existence d'une pression critique de vapeur d'eau P_c .

IV. Interprétation de la pression critique de vapeur d'eau P_c

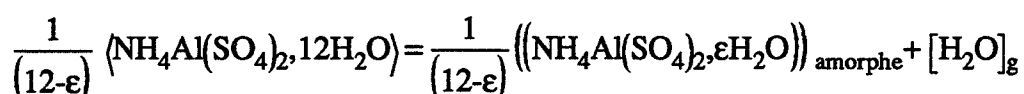
La pression critique P_c est la pression de vapeur d'eau à laquelle apparaît l'état "liquide".

1 Dans le cas où l'état "liquide" provient de la condensation de l'eau de déshydratation, la pression critique P_c (à laquelle correspond une température critique (T_c)) est la

la pression critique P_c (à laquelle correspond une température critique (T_c)) est la pression de vapeur d'eau au point d'intersection de la courbe de déshydratation de l'alun d'ammonium hydraté en amorphe "faible" pression et de la courbe d'équilibre liquide-vapeur de l'eau .

2 Dans le cas où l'état liquide correspond à l'alun amorphe "forte" pression "fondu" la pression critique P_c est la pression de vapeur d'eau au point d'intersection de la courbe de déshydratation de l'alun d'ammonium hydraté en amorphe "faible" pression et de la courbe de fusion de l'alun en amorphe "forte" pression.

Pour tracer l'allure de la courbe de déshydratation de l'alun en amorphe "faible" pression nous considérerons l'équilibre de déshydratation:



Nous ferons l'approximation que l'amorphe est un composé stœchiométrique. Dans ce cas la constante d'équilibre ci-dessus est égale à la pression de vapeur d'eau, et nous pouvons estimer les variations d'enthalpie et d'entropie standard de déshydratation de l'alun à partir de la droite $\text{Log } P = f(1/T)$. Nous avons comparé ces valeurs à celles données dans la littérature (Tableau III. 1).

	ΔH° (kJ/mole d'eau)	ΔS° (J/mole d'eau/K)	P_c
Hepburn et coll. (1)	63,6	164,7	$3,7 \cdot 10^5$ Pa (2760 torr)
Acock et coll. (2)	65,4	166	$6,3 \cdot 10^5$ Pa (4788 torr)
Nos expériences	242,3	685	$4,2 \cdot 10^4$ Pa (316 torr)

Tableau III.1:

Détermination des ΔH° , ΔS° et P_c pour différents résultats expérimentaux

Nos expériences conduisent à des ΔH° et ΔS° élevées. Ceci provient de notre méthode expérimentale: détermination des températures de début de déshydratation à partir des thermogrammes réalisés en programmation de température (5°C/min) .

1 Cas où l'état "liquide" provient de la condensation de l'eau de déshydratation

A partir de nos résultats et de ceux des auteurs cités ci-dessus nous avons déterminés les pressions critiques P_c en utilisant l'équation de Clausius - Clapeyron pour l'équilibre liquide-vapeur de l'eau (voir tableau III.1 ci dessus) . La pression critique est comprise $4,2 \cdot 10^4$ et $6,3 \cdot 10^5$ Pa (316 et 4788 torr). La valeur obtenue à partir de nos expériences est probablement trop faible compte-tenu des approximations faites. L'ordre de grandeur des pressions obtenues semble un peu élevé compte-tenu de nos conditions expérimentales (voir annexe 4). Toutefois nous n'éliminons pas définitivement l'hypothèse de formation d'eau liquide car l'estimation de la pression de vapeur d'eau à

l'interface est délicate (elle nécessite entre autre la détermination précise de la distribution des tailles de pores à la température du premier amorphe formé).

Sur la figure III.9 nous avons tracé à partir de nos résultats expérimentaux l'allure de la courbe de déshydratation entre 40 et 120°C et la courbe d'équilibre liquide-vapeur de l'eau. La pression critique délimite 2 zones:

- en dessous de la pression critique (zone des "faibles" pressions) l'alun se déshydrate en amorphe "faible" pression. Cet amorphe est en équilibre avec la vapeur d'eau.
- au dessus de la pression critique (zone des "fortes" pressions) l'alun se déshydrate en amorphe "forte" pression. Cet amorphe de composition et de texture différente de l'amorphe "faible" pression est en équilibre avec l'eau liquide.

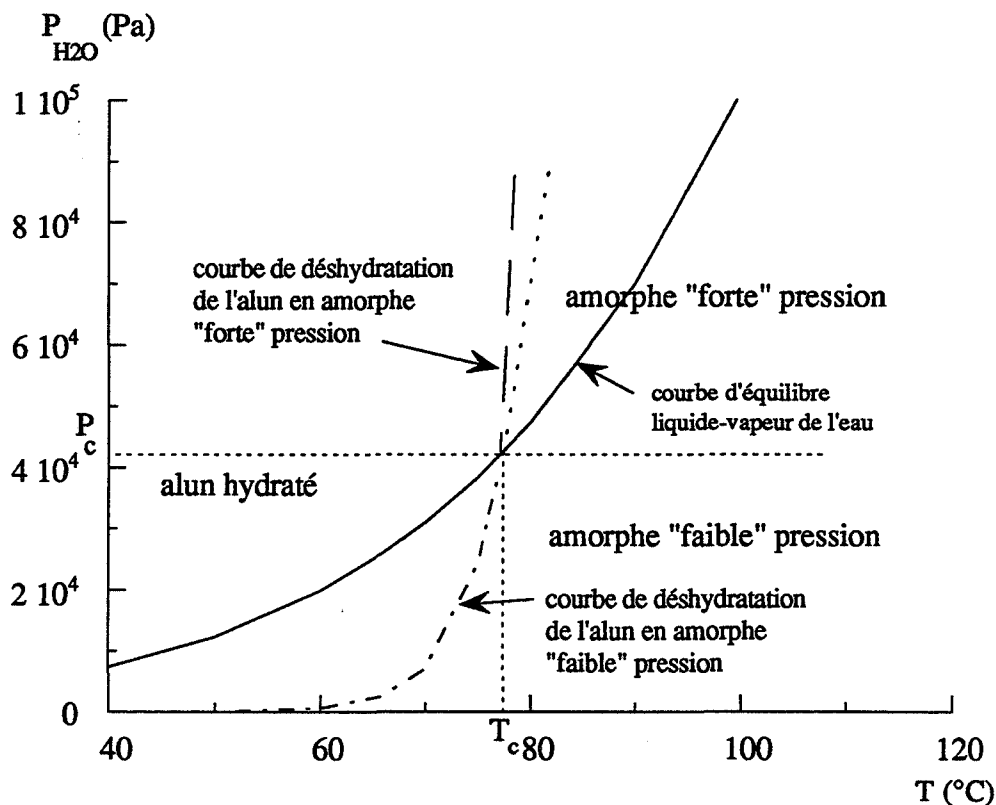


Figure III.9:

Allure du diagramme P_{H_2O} - T de l'alun d'ammonium entre 40 et 120°C
Cas de l'amorphe "forte" pression en équilibre avec l'eau liquide

2 Cas où l'état "liquide" est l'alun amorphe "forte" pression fondu

Sur la figure III.10 nous avons tracé les allures des courbes de déshydratation de l'alun en amorphe "faible" pression et de fusion de l'alun entre 40 et 120°C. Comme ci-dessus la pression critique délimite 2 zones:

- en dessous de la pression critique (zone des "faibles" pressions) l'alun se déshydrate en amorphe "faible" pression. Cet amorphe est en équilibre avec la vapeur d'eau
- au dessus de la pression critique (zone des "fortes" pressions) l'alun se déshydrate en

un amorphe "forte" pression fondu. Cet amorphe est en équilibre avec la vapeur d'eau. Cette fois nous n'avons pas de données expérimentales pour tracer la courbe de fusion non congruente, et donc estimer la pression critique P_c . Par conséquent, rien ne nous permet, a priori d'écarter l'hypothèse de fusion non congruente dans nos expériences pour les pressions d'argon supérieures à 21000 Pa (160 torr)

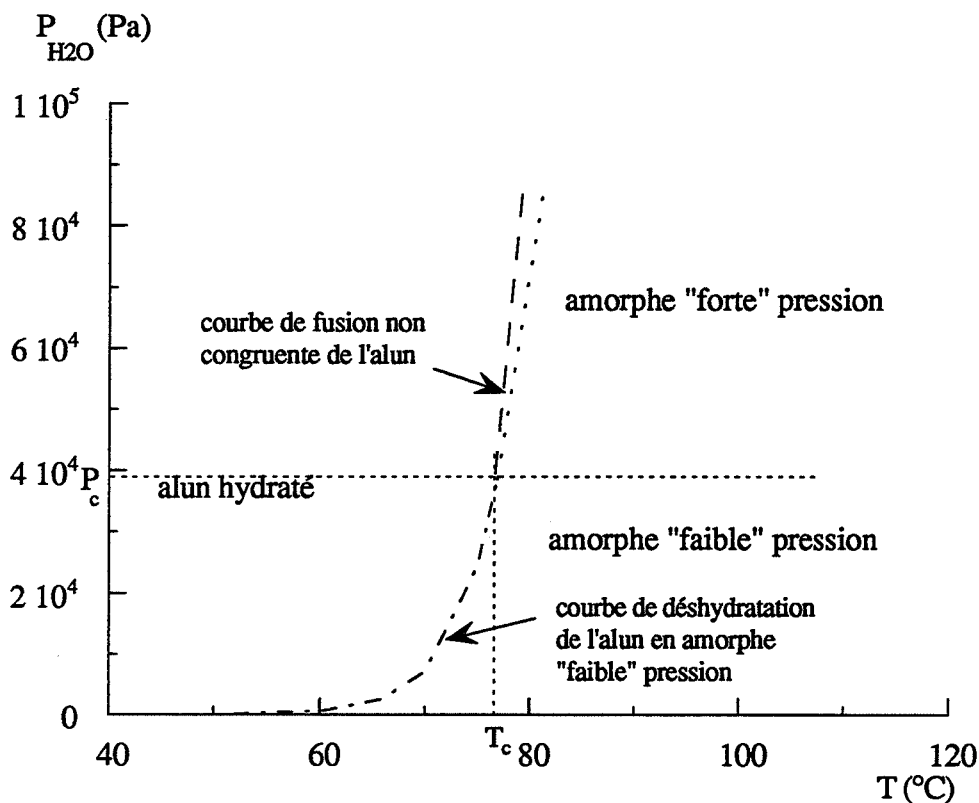


Figure III.10:

Allure du diagramme $P_{H_2O} - T$ de l'alun d'ammonium entre 40 et 120°C
Cas de l'amorphe "forte" pression fondu en équilibre avec la vapeur d'eau

Remarque:

* les courbes de déshydratation de l'alun en amorphe "forte" pression (figure III.9) et de fusion de l'alun (figure III.10) ne correspondent à aucunes données expérimentales.

V. Conclusion

Au cours de la déshydratation de l'alun se forme un mélange d'amorphe "faible" pression et d'amorphe "forte" pression.

L'amorphe "faible" pression provient de la déshydratation de l'alun hydraté avec départ de vapeur d'eau.

Par contre l'amorphe "forte" pression résulte de la décomposition de l'alun avec formation d'un état "liquide" qui est soit l'eau de déshydratation soit l'amorphe lui - même.

Les températures de cristallisation et les compositions différentes des amorphes nous laissent penser qu'il s'agit de 2 phases distinctes. Dans le cas d'une même phase nous nous attendons à passer de manière continue d'une composition à l'autre et par conséquent nous devrions observer des températures de cristallisation variant de manière continue de 285 à 210°C en modifiant les conditions expérimentales (par exemple la quantité d'alun initial à deshydrater) ce qui n'est pas le cas.

Les mécanismes de formation de ces amorphes sont distincts. Le passage d'un mécanisme à un autre semble être lié au profil de pression de vapeur d'eau créé au sein de l'échantillon lors de la déshydratation. La pression d'argon statique, la granulométrie de l'alun hydraté, la quantité initiale de produit et la vitesse de montée en température influent sur la déshydratation de l'alun en modifiant ce profil de pression et par conséquent la proportion d'amorphe "faible" et "forte" pression dans le mélange.

Bibliographie

- (1) J.F. Hepburn et R.F. Phillips
J. Chem. Soc., (1952), 2569-2578
- (2) G.P. Acock, W.E. Garner, J. Milsted et H.J. Willavays
Proc. Roy. Soc. London, (1947), 189, Ser. A, 508.

CHAPITRE IV

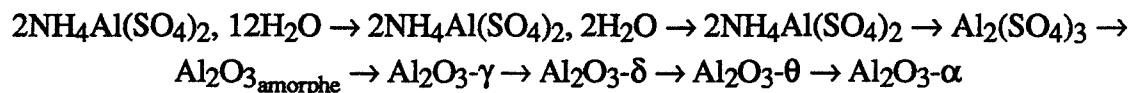
Décomposition de l'alun en alumine

I. Bibliographie

Nous aborderons dans ce paragraphe les travaux traitant de l'analyse thermique de la décomposition complète de l'alun en alumine.

- * T. Sato et coll. (1, 2) ont étudié la décomposition thermique de différents sels d'aluminium lors d'un chauffage jusqu'à 1000°C sous air à la pression atmosphérique à la vitesse de montée en température de 5°C/min en A.T.G. et en A.T.D. Avec cette dernière technique, ils observent pour la décomposition de l'alun d'ammonium 5 pics endothermiques. Les 3 premiers pics à 115, 145 et 220°C correspondent à la déshydratation de l'alun. La décomposition de l'alun anhydre en sulfate d'aluminium donne le quatrième pic à 560°C. Vers 880°C, le cinquième est lié à la transformation du sulfate d'aluminium en alumine de transition .

A partir des essais de diffraction de rayons X, spectrométrie d'absorption infra-rouge, d'A.T.G. et d'A.T.D., ces auteurs proposent le schéma de décomposition de l'alun sous air suivant :



Remarque : selon ces auteurs il se forme de l'alumine amorphe avant l'alumine γ

- * R. Wojciechowska et coll. (3) ont suivi la décomposition de l'alun d'ammonium et de potassium sous balayage d'air et d'argon entre 20 et 1200°C par A.T.D. Dans le cas de l'alun d'ammonium, ils obtiennent également un thermogramme présentant cinq pics endothermiques. L'atmosphère (air ou argon) semble avoir une influence sur l'étape de transformation du sulfate d'aluminium en alumine que les auteurs n'interprètent pas.
- * P.J. Pizzolato et coll. (4) comparent la décomposition d'un alun d'ammonium commercial à celle d'un alun partiellement déshydraté préparé par voie cryochimique puis séché dans un atomiseur (technique de lyophilisation). Cette décomposition est effectuée en A.T.G. et en A.T.D. entre 20 et 1000°C sous balayage d'air (figure IV.1.).
- L'étape de déshydratation de l'alun commercial est complexe (nous pouvons noter la présence du pic endothermique entre 200 et 225°C). La décomposition en sulfate d'aluminium s'effectue entre 460 et 550°C et la transformation de ce sulfate en

alumine s'opère entre 750 et 860°C. La structure cristallographique de l'alumine formée n'est pas précisée.

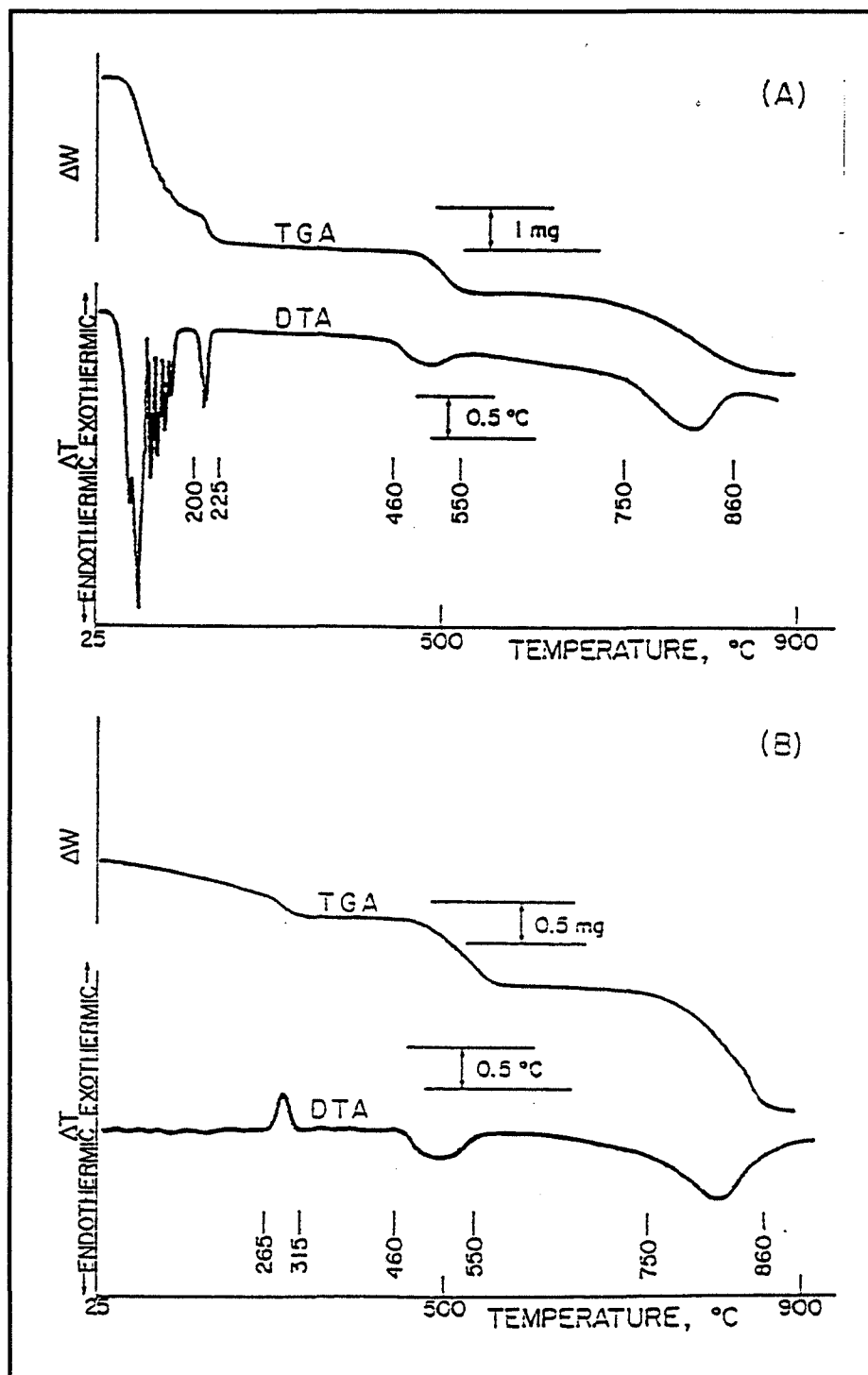


Figure IV.1. :
 ATG et ATD de la décomposition sous air de:
 (A): l'alun d'ammonium hydraté commercial
 (B): l'alun d'ammonium partiellement déshydraté par lyophilisation
 (D'après P.J. Pizzolato et coll.(4))

- L'alun préparé par lyophilisation est un produit partiellement déshydraté et amorphe dont la cristallisation s'effectue entre 265 et 315°C en présentant un effet exothermique.

Après cristallisation de l'alun anhydre, les décompositions ultérieures sont identiques à celles de l'alun commercial.

* N.G. Apte et coll. (5) ont également étudié la décomposition de différents sels d'aluminium. Ces auteurs citent la formation d'alumine amorphe à 900°C lors de la décomposition de l'alun sous balayage d'azote.

En conclusion la décomposition de l'alun d'ammonium en alumine a été étudié principalement sous balayage gazeux. Lors de l'étape de déshydratation sous balayage d'air le produit présente un pic endothermique vers 210°C-220°C, ce qui est cohérent avec nos résultats sous balayage d'argon ou sous forte pression d'argon (chapitre II). Selon certains auteurs il pourrait se former une alumine amorphe avant l'alumine γ .

Nos expériences ont pour but de mieux préciser l'influence du gaz environnant sur la décomposition de l'alun d'ammonium. Nous nous attacherons également à déterminer les intermédiaires réactionnels.

II. Partie expérimentale et discussion

II.1. Influence du gaz environnant

II.1.1. Décomposition de l'alun d'ammonium sous air statique

La décomposition thermique de l'alun d'ammonium sous air statique en A.T.G. (vitesse de montée en température de 5°C/min jusqu'à 1000°C) se déroule en 3 étapes (figure IV.2.) :

- L'étape (I) est la déshydratation de l'alun entre 20 et 400°C avec 2 pics principaux de dérivée de perte de masse (D.T.G.) Ia et Ib. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus sous balayage ou sous forte pression d'argon (voir chapitre II). A 400°C le produit est de l'alun anhydre cristallisé (la perte de masse par rapport à la masse initiale est de 48% valeur en accord avec le départ des 12 molécules d'eau de l'alun hydraté)
- L'étape (II) correspond à la décomposition de l'alun anhydre en sulfate d'aluminium associé à un pic de D.T.G. II dont le maximum est situé à 515°C. A 600°C le produit est du sulfate d'aluminium cristallisé (en accord avec la perte de masse par rapport à la masse initiale de 62%).

- L'étape (III) correspond à la transformation du sulfate d'aluminium en alumine de transition associée à un pic de D.T.G. III à 875°C. A 950°C le produit est de l'alumine γ (en accord avec la perte de masse par rapport à la masse initiale de 89%).

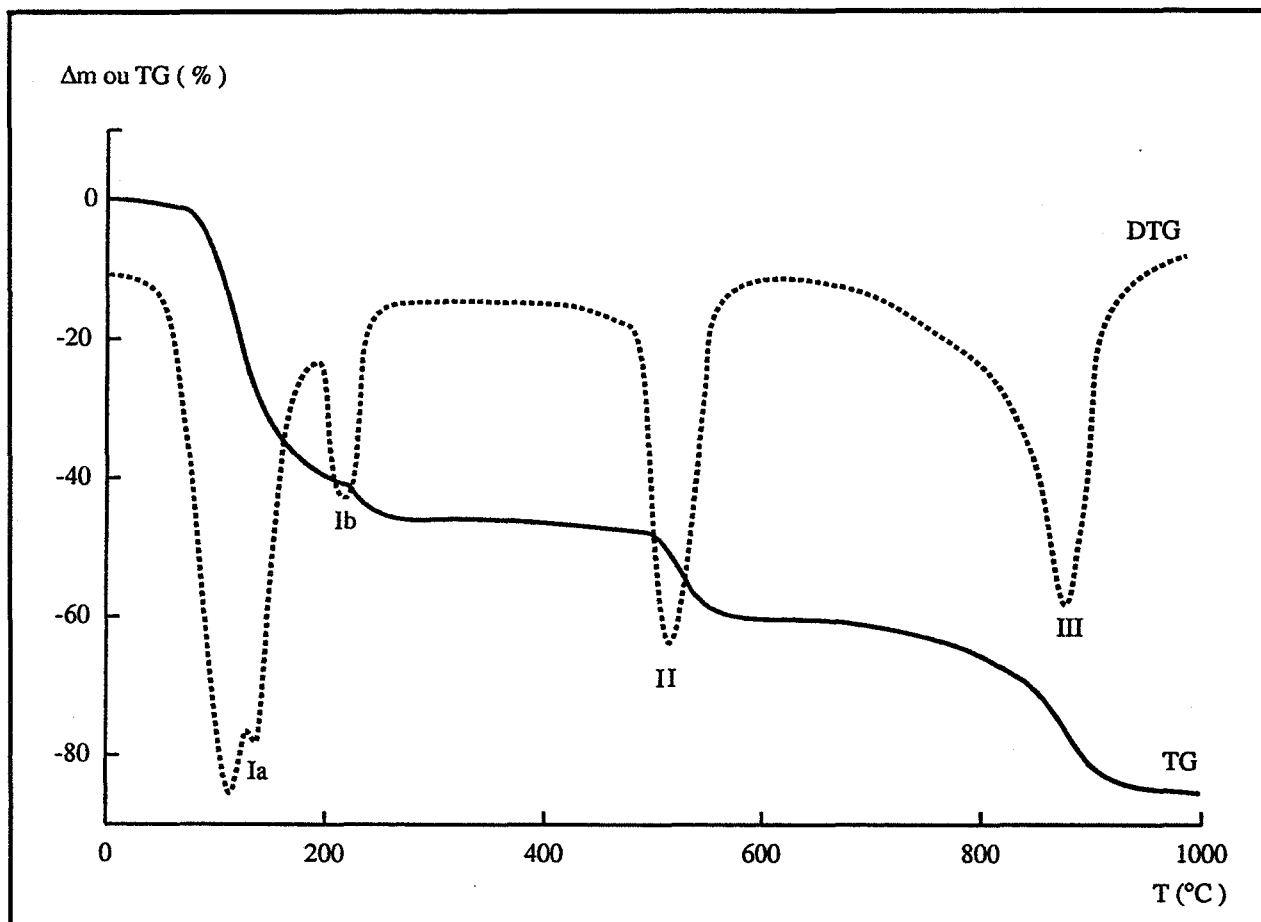


Figure IV.2. :

Décomposition de l'alun d'ammonium sous air statique.

Perte de masse et dérivée de la perte de masse en fonction de la température

II.1.2. Décomposition de l'alun d'ammonium sous vide dynamique (6 Pa)

La décomposition de l'alun en A.T.G. sous vide dynamique avec une pression résiduelle d'air de 6 Pa à la même vitesse de montée en température ne se déroule pas de la même manière que sous air. Le thermogramme (figure IV.3.) présente :

- un premier pic de D.T.G. I situé à 120°C attribué à la déshydratation. Vers 350°C la perte de masse par rapport à la masse initiale est d'environ 49 %.
- un deuxième pic de D.T.G. IIa situé vers 370°C. La perte de masse par rapport à la masse initiale vers 420°C est d'environ 54 %.

- un troisième pic de D.T.G. **IIb** situé vers 450°C. La perte de masse à 500°C par rapport à la masse initiale est d'environ 62 %.
- un quatrième pic de D.T.G. **IIIa** vers 600°C avec une perte de masse à 650°C par rapport à la masse initiale d'environ 70 %
- un cinquième et dernier large pic de D.T.G. **IIIb** vers 740°C avec une perte de masse vers 900°C par rapport à la masse initiale de 89 % correspondant à la formation d'alumine anhydre.

L'analyse des différents produits de décomposition sera présentée au § II.3.

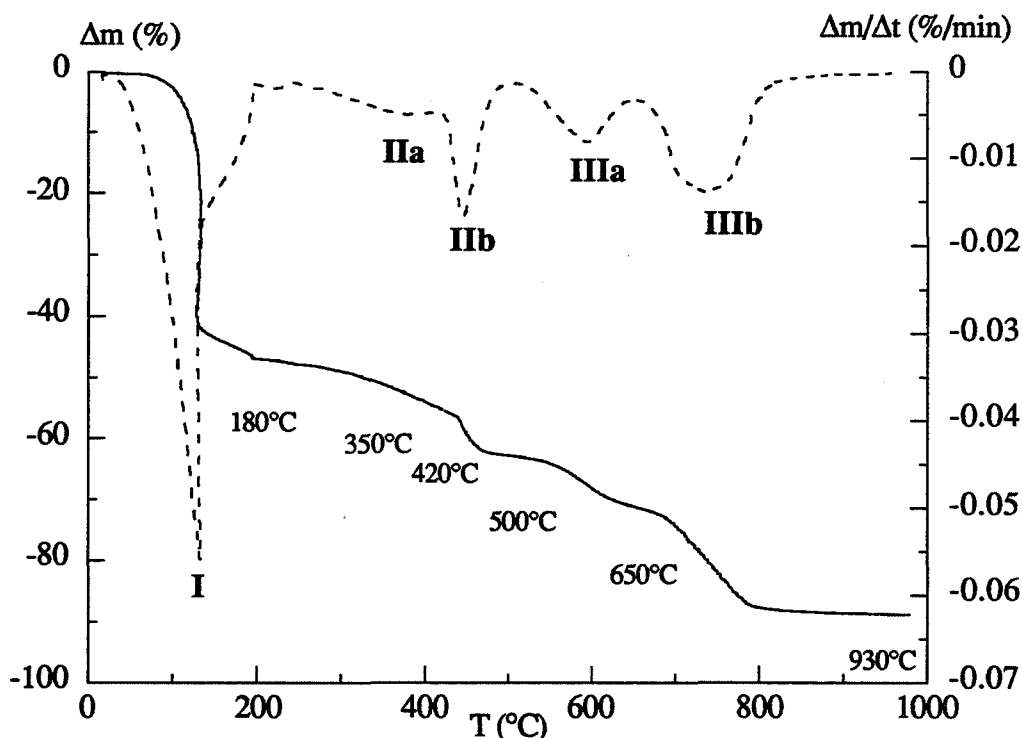


Figure IV.3. :

Décomposition de l'alun d'ammonium sous vide dynamique (6 Pa).

Perte de masse et dérivée de la perte de masse en fonction de la température

II.1.3. Décomposition de l'alun d'ammonium sous balayage d'air

Pour des raisons expérimentales, la décomposition complète de l'alun a été étudiée en A.T.D. (vitesse de montée en température de 20°C/min jusqu'à 1400°C).

La décomposition de l'alun en A.T.D. sous balayage d'air se déroule en 4 étapes (figure IV.4.). Les étapes (I), (II) et (III) ont été décrites dans le paragraphe II.1.1. La quatrième étape (IV) est accompagnée d'un effet exothermique vers 1260°C et correspond à la

précipitation de la phase α de l'alumine.

Remarque : L'étape (III) est accompagnée d'un large effet endothermique vers 930°C et présente un épaulement vers 860°C.

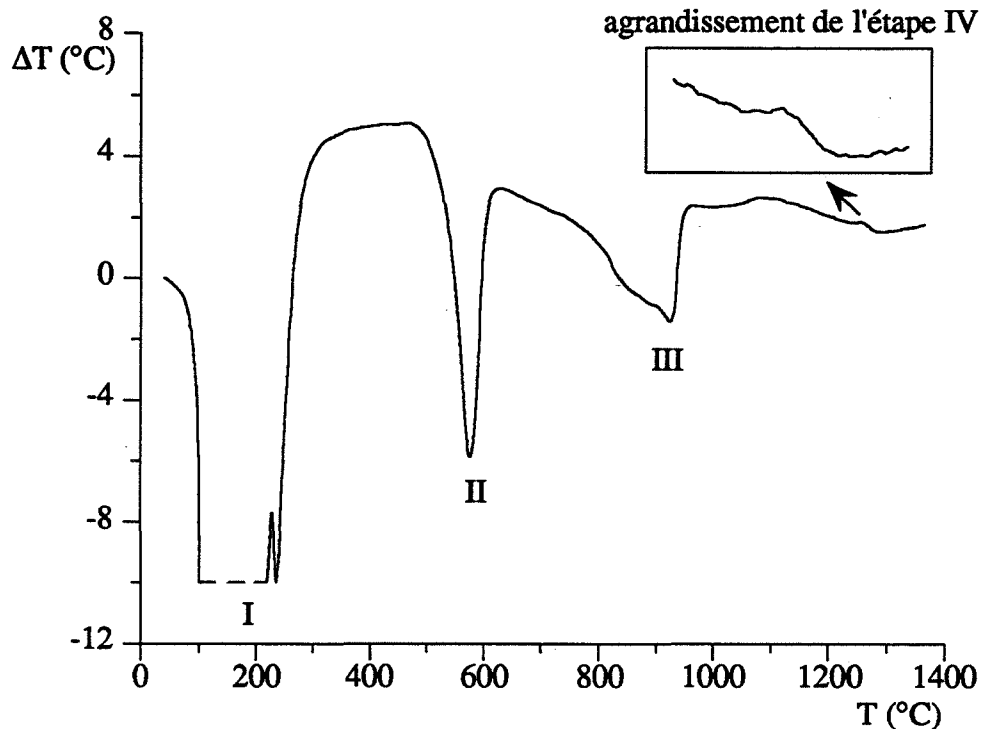


Figure IV.4. :

Décomposition de l'alun d'ammonium sous balayage d'air en A.T.D. avec agrandissement de l'étape IV (précipitation de la phase α)

Afin de mieux appréhender les différences de comportement thermique de l'alun en fonction de l'environnement gazeux, nous allons étudier l'influence de la pression d'argon statique sur la décomposition de l'alun et de la pression résiduelle d'air lors de sa décomposition sous vide dynamique. Nous aborderons en dernier le cas du balayage gazeux.

II.2. Etude de la décomposition de l'alun sous différentes pressions d'argon statiques en A.T.G.

Dans les chapitres précédents (II et III), nous avons noté l'influence de la pression physique d'argon sur la déshydratation de l'alun. Il paraît intéressant de suivre l'influence de cette pression sur les autres étapes de la décomposition. Nous avons donc procédé à la décomposition sous 3 pressions d'argon statique :

- une "faible" pression (3990 Pa (30 torr))

- une pression intermédiaire (10640 Pa (80 torr))
- et une "forte" pression (93100 Pa (700 torr)).

Sur le tracé de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température (figure IV.5.), nous retrouvons la déshydratation en 2 ou 3 étapes (pics de D.T.G. Ia, Ib et Ic) suivant la pression d'argon exercée puis la décomposition de l'alun anhydre en sulfate d'aluminium (pic de D.T.G II) avant la transformation en alumine de transition (pic de D.T.G. III).

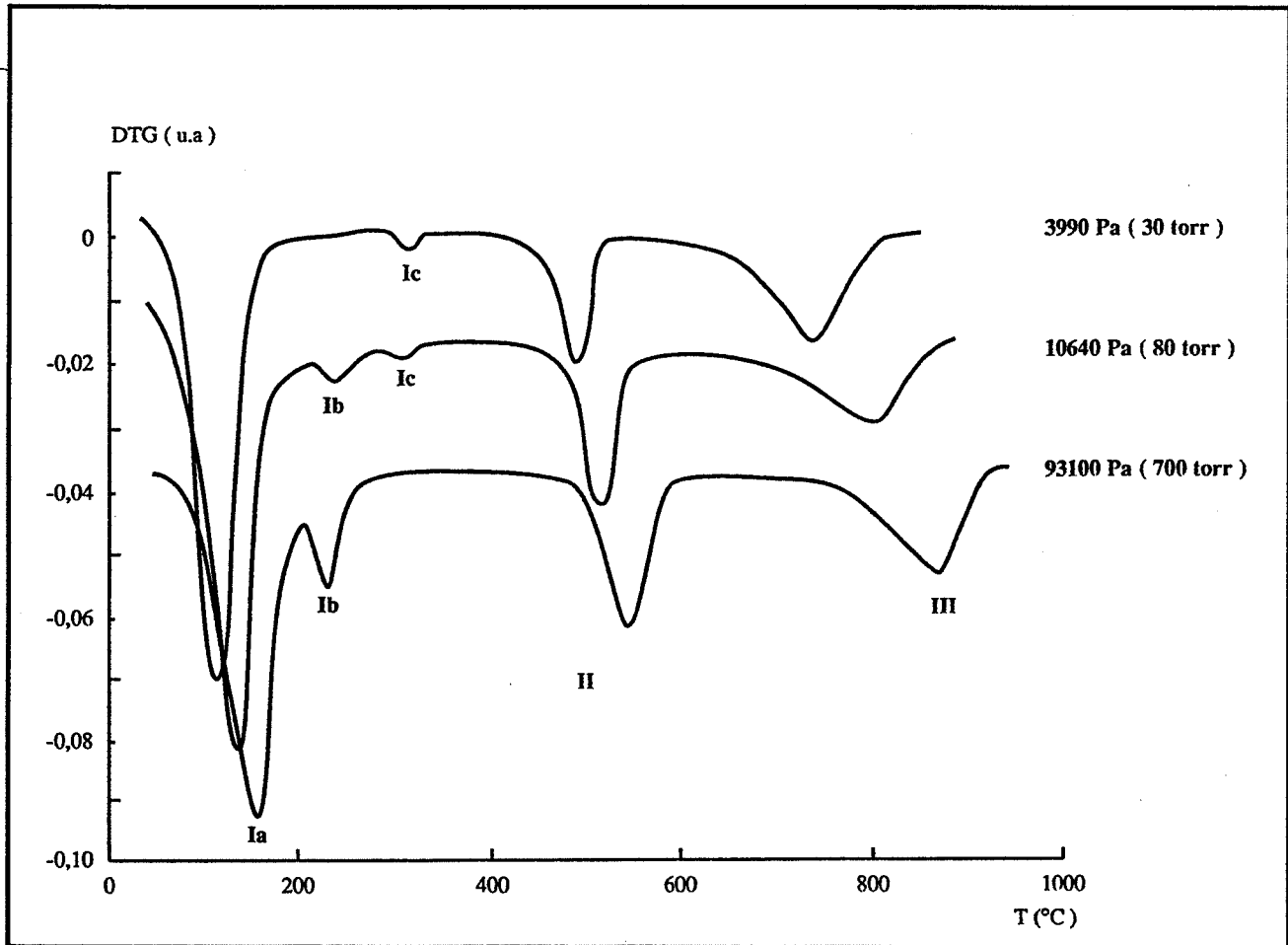


Figure IV.5. :

Influence de la pression d'argon statique sur la décomposition de l'alun d'ammonium.
Dérivée de la perte de masse en fonction de la température

L'augmentation de la pression d'argon statique a pour effet de décaler les pics de D.T.G. Ia, II et III vers les hautes températures . Pour le pic de D.T.G.Ia le décalage entre 3990 et 93100 Pa est de 35°C, puis de 55°C pour le pic de D.T.G.II et de 135°C pour le pic de D.T.G.III.

L'influence de la pression d'argon sur la température des pics de D.T.G. Ia et II est représentée sur la figure IV.6.

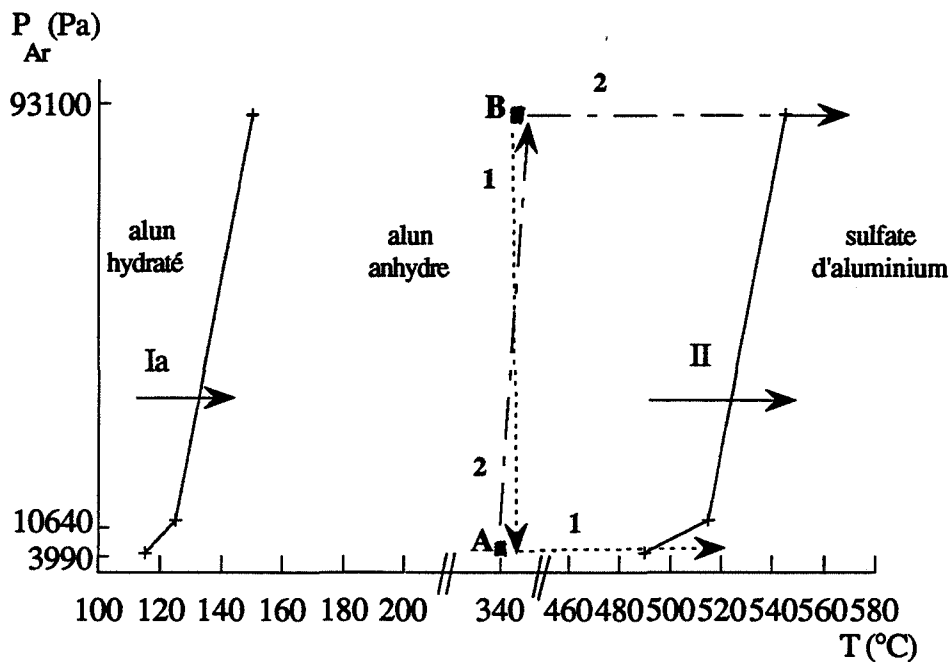


Figure IV.6. :
Influence de la pression d'argon sur la température des pics de D.T.G. Ia et II

Le décalage en température du pic de D.T.G.Ia est probablement lié au changement de mécanisme de déshydratation (voir chapitre III).

Le décalage en température du pic de D.T.G. II peut avoir 2 origines:

- le protocole de déshydratation modifie la réactivité de l'alun anhydre
- la pression influe sur la cinétique de décomposition de l'alun anhydre

Afin de vérifier l'une des 2 hypothèses, nous avons préparé deux aluns anhydres A et B (voir figure IV.6) :

- le solide A est obtenu par déshydratation de l'alun sous "faible" pression d'argon (3990 Pa) à 340°C
- le solide B est préparé en déshydratant de l'alun sous "forte" pression d'argon (93100 Pa) à 340°C

Si nous décomposons le solide B sous "faible" pression d'argon (3990 Pa) suivant le chemin 1, nous obtenons la même position en température de 490°C pour le pic de D.T.G. II que pour le solide A décomposé suivant le même chemin.

De même si nous décomposons le solide A sous "forte" pression (93100 Pa) suivant le

chemin 2 le pic de D.T.G. II est situé à la même température de 545°C que pour le solide B décomposé suivant le même chemin .

Ainsi nous démontrons que le décalage en température du pic de D.T.G. II n'est pas lié à des différences de réactivité des aluns anhydres mais bien à un effet de la pression sur la cinétique de décomposition de l'alun anhydre.

Le décalage en température du pic de D.T.G. III étant de plus de 100°C il est fort probable que ce phénomène est lié à un effet de la pression sur la cinétique de décomposition du sulfate d'aluminium , bien que nous ne l'ayons pas vérifié comme précédemment.

En conclusion, le décalage de toutes les températures de décomposition est probablement lié à une augmentation de la pression du gaz de décomposition à l'interface réactionnel.

II.3. Décomposition sous "vide dynamique" en A.T.G.

II.3.1. Décomposition sous "vide dynamique" avec une pression résiduelle d'air inférieure à 6 Pa

Les produits sont directement préparés en A.T.G. sous "vide dynamique" (6 Pa) à une vitesse de montée en température de 5°C/min jusqu'à la température désirée (voir figure IV.3.) puis immédiatement ramenés à la température ambiante avant d'être remis sous air. Nous avons vérifié que la remise à l'air ne modifiait pas les étapes ultérieures de la décomposition sous "vide dynamique" (6 Pa). Les échantillons calcinés à 180, 350, 420, 500, 650 et 930°C sont analysés par diffraction de rayons X (D.R.X.) et spectrométrie infra-rouge. Nous avons déterminé leur surface spécifique et leur densité (mesurée par pycnométrie à l'hélium).

Nous avons également procédé à une analyse des gaz de décomposition en thermodésorption.

II.3.1.1. Analyse par diffraction de rayons X

Les diffractogrammes des différents échantillons sont représentés sur la figure IV.7. :

- * A 180°C, le produit est amorphe. Entre 350 et 420°C, nous décelons les raies de l'alun anhydre cristallisé.
- * A 500 et 650°C, nous ne détectons que du sulfate d'aluminium cristallisé. L'aire des pics du sulfate d'aluminium n'a pas varié entre 500 et 650°C.
- * A 930°C, le produit est de l'alumine γ mal cristallisée.

Intensité (Cps)

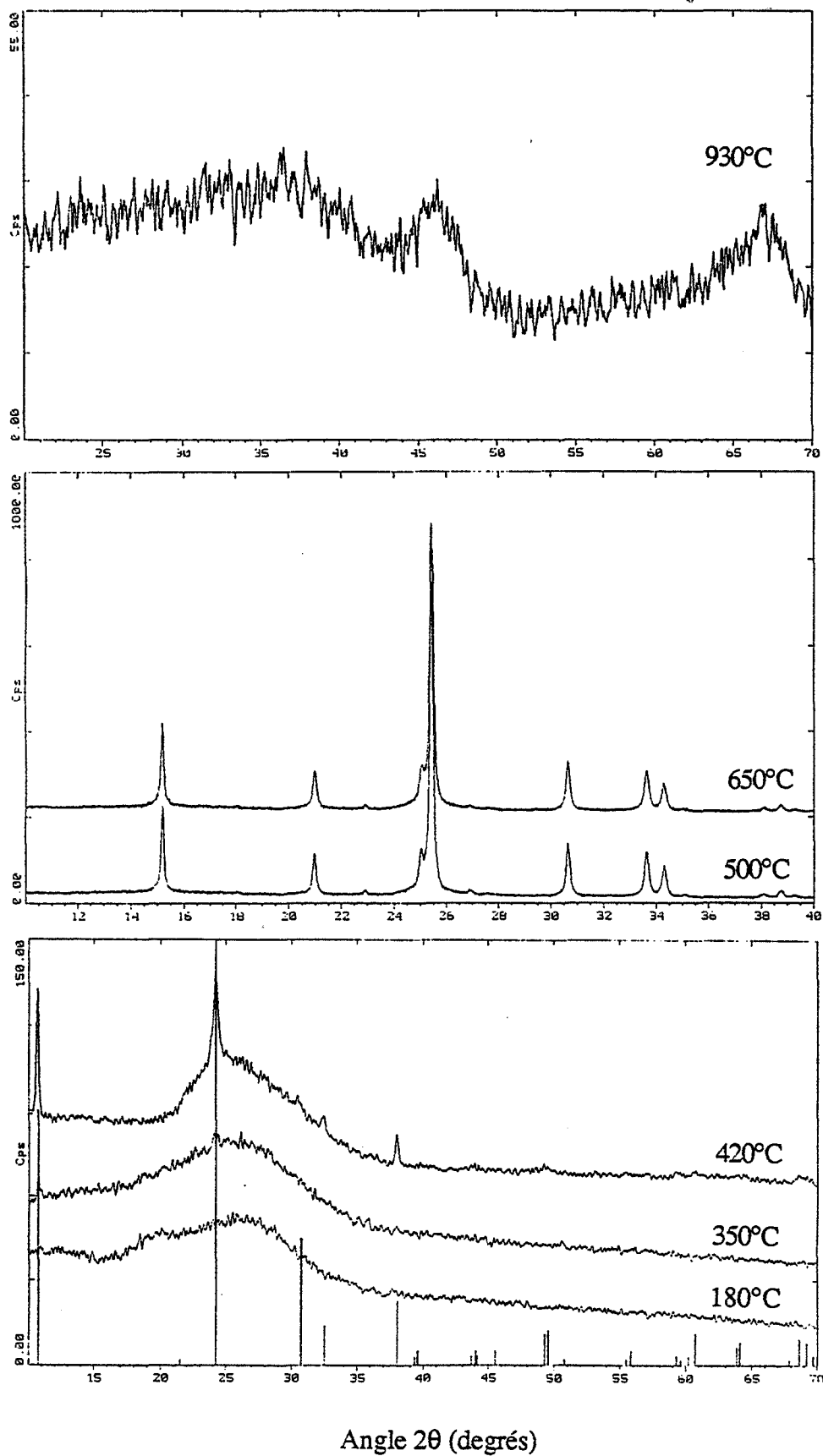


Figure IV.7. :
Diffractogrammes des produits cuits sous "vide dynamique" (6 Pa) à 180, 350 et 420;
500 et 650; et 930°C

II.3.1.2. Analyse par spectrométrie infra-rouge

Les spectres infra-rouge des différents échantillons, sont représentés sur la figure IV.8. :

- * Entre 180 et 420°C, la spectrométrie infra-rouge nous permet d'observer une diminution de l'intensité de la bande à 1420 cm⁻¹ correspondant à la vibration des liaisons N-H dans le groupement NH₄⁺ et un déplacement de la bande principale des sulfates vers 1150 cm⁻¹. Ces spectres I.R. ne correspondent pas à des spectres de référence de produits connus.
- * Les produits cuits à 500 et 650°C présentent l'allure générale du spectre infra-rouge du sulfate d'aluminium. Cependant, pour le produit cuit à 500°C nous décelons la bande d'absorption vers 1420 cm⁻¹ correspondant à la vibration des liaisons N-H. Cette bande disparaît dans le produit cuit à 650°C.
- * A 930°C, nous observons des bandes d'absorption vers 3500 et 1650 cm⁻¹ correspondant à de l'eau adsorbée en surface de l'alumine. Quant à la bande d'absorption I.R. à 1150 cm⁻¹, elle peut provenir de liaison S-O restant en surface du solide.

II.3.1.3. Evolution de la surface spécifique et de la densité des échantillons en fonction de la température de calcination

- * Entre 180 et 420°C, la surface spécifique du produit est constante de l'ordre de 10 à 12 m²/g et la densité du produit varie de 2,16 à 2,47.
- * Le produit cuit à 500°C possède une surface spécifique de 18 m²/g et une densité de 2,57. La surface spécifique du produit cuit à 650°C est de 63 m²/g et sa densité est 2,59.
- * A 930°C, l'alumine possède une forte surface spécifique (290 m²/g), ce qui explique la présence d'eau adsorbée en surface et a une densité faible (3,13) traduisant certainement une forte microporosité.

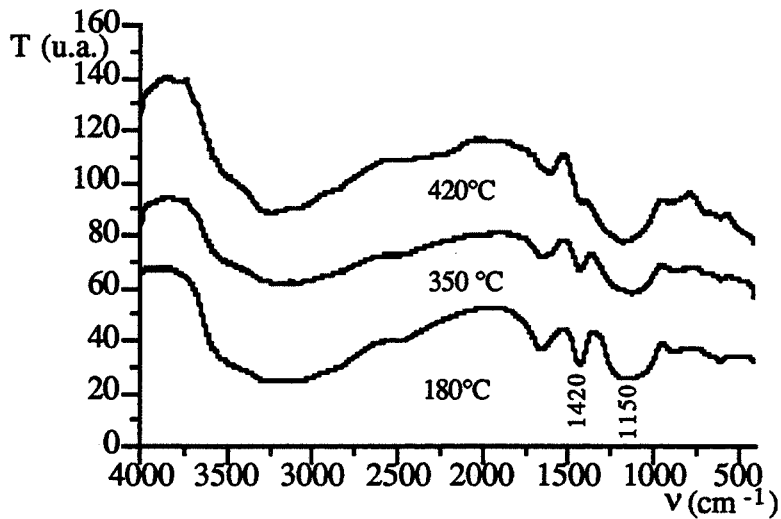
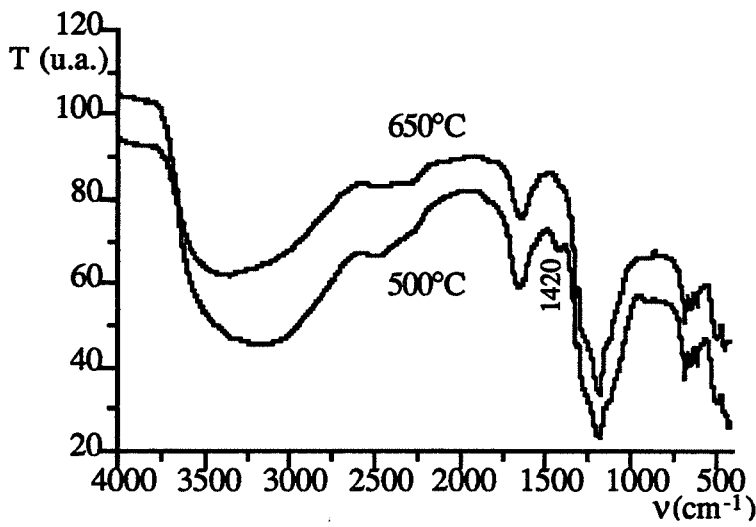
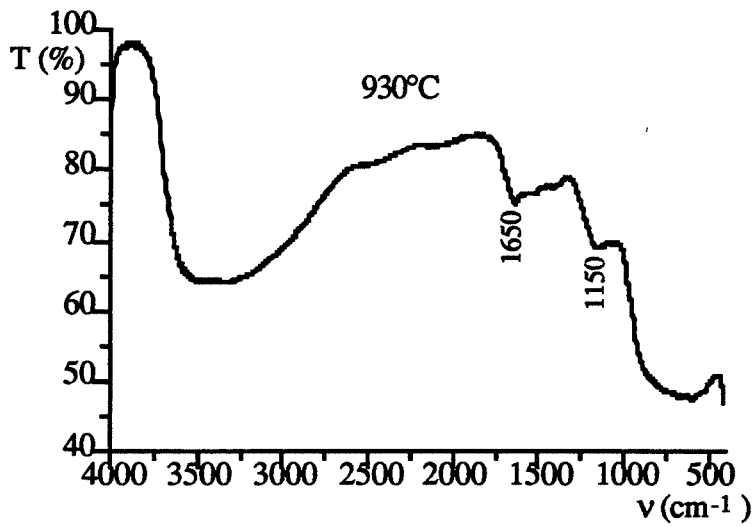


Figure IV.8:
Spectres IR des produits cuits à 180, 350 et 420; 500 et 650 ; et 930°C sous "vide dynamique" (6 Pa)

II.3.1.4. Analyse des gaz de décomposition en thermodésorption

Une faible quantité d'alun (0,5 mg) est décomposée sous vide dynamique (pression résiduelle d'air de 10^{-3} Pa) et les gaz émis sont analysés à l'aide d'un spectromètre de masse (figure IV.9.) :

- * Entre 100 et 200°C, nous observons un dégagement d'eau (en accord avec le pic de D.T.G. I)
- * Entre 200 et 420°C, se produit un départ simultané d'eau, d'ammoniac et d'oxyde de soufre (en accord avec le pic de D.T.G. IIa)
- * Entre 420 et 500°C, se dégage également de l'eau, de l'ammoniac et de l'oxyde de soufre (en accord avec le pic de D.T.G. IIb).
- * Entre 500 et 650°C, se produit un dégagement d'ammoniac et d'oxyde de soufre (en accord avec le pic de D.T.G. IIIa).
- * Enfin entre 650 et 850°C, nous observons un départ d'oxydes de soufre, d'eau et d'oxyde d'azote (en accord avec le pic de D.T.G. IIIb).

II.3.2. Décomposition sous "vide dynamique" avec une pression résiduelle d'air de 1500 Pa

Le thermogramme de l'alun décomposé en A.T.G. sous "vide dynamique" (1500 Pa) à la vitesse de montée en température de 5°C/min présente (figure IV.10.) :

- * Un pic de D.T.G. I situé vers 100°C. A 180°C, la perte de masse est de l'ordre de 45 %.
- * Un pic de D.T.G. IIa situé vers 370°C. A 410°C, la perte de masse est de l'ordre de 51 %.
- * Un pic de D.T.G. II'a situé vers 420°C. A 435°C, la perte de masse est de l'ordre de 53 à 54 %.
- * Un pic de D.T.G. IIb situé vers 480°C. A 550°C, la perte de masse est de l'ordre de 61 %.
- * Un pic de D.T.G. IIIb situé vers 760°C. A 950°C, la perte de masse est de l'ordre de 89 %.

Par rapport à la décomposition sous "vide dynamique" (6 Pa), nous notons donc l'apparition du pic II'a et la disparition du pic IIIa. Le pic IIIb est asymétrique mais moins

large que le pic IIIb obtenu lors de la décomposition de l'alun sous vide dynamique avec une pression résiduelle d'air de 6Pa.

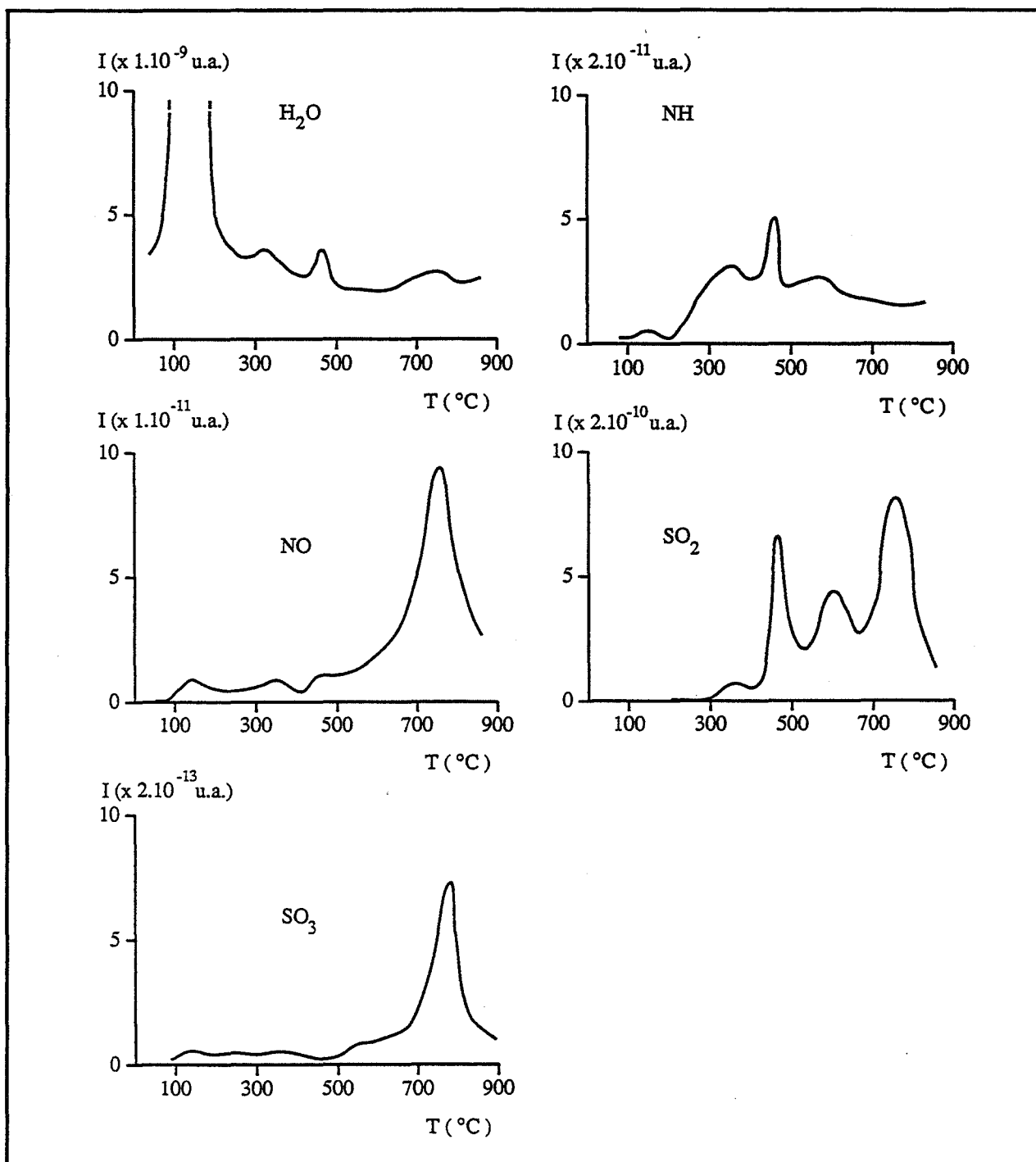


Figure IV.9 :
Analyse des gaz de décomposition de l'alun d'ammonium
Intensité (en unité arbitraire) en fonction de la température (en °C)

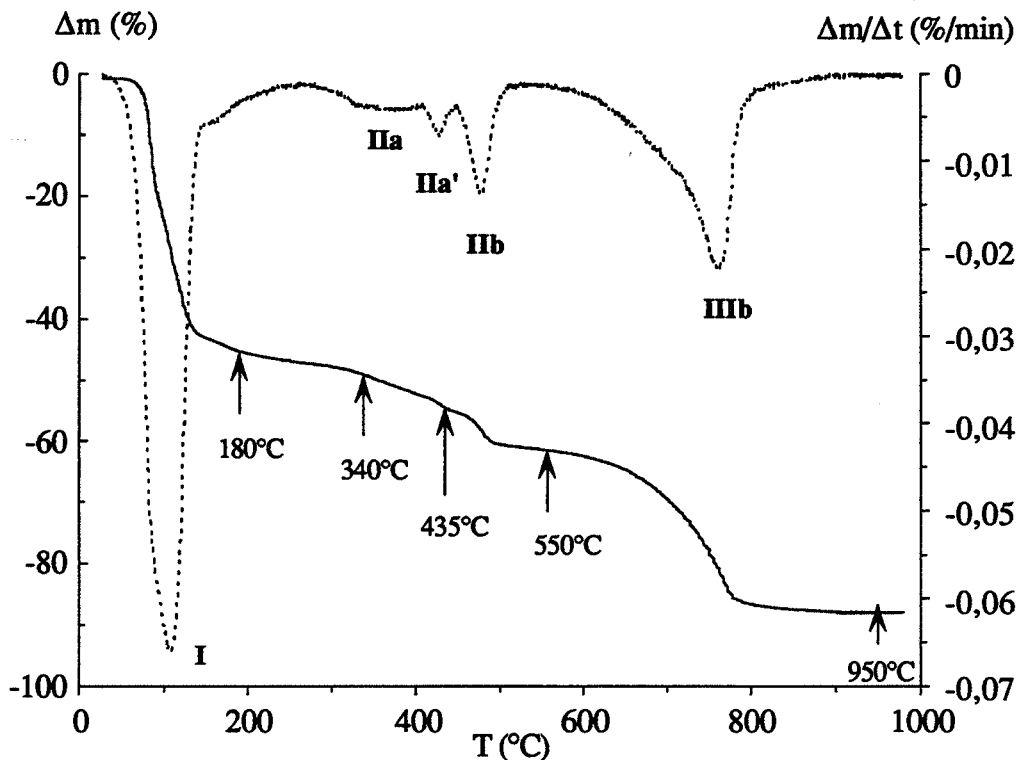


Figure IV.10. :

Décomposition de l'alun sous "vide dynamique" (1500 Pa).

Perte de masse et dérivée de la perte de masse en fonction de la température

Tout comme pour la décomposition sous "vide dynamique" (6 Pa), nous avons préparé nos produits directement en A.T.G. Ces échantillons calcinés donc sous "vide dynamique" (1500 Pa) à 180, 340, 435, 550 et 950°C ont été analysés par D.R.X., spectrométrie infra-rouge, mesures de surface spécifique et de densité.

II.3.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (figure IV.11.)

- * A 180°C, le produit est amorphe.
- * A 340°C, le produit est de l'alun anhydre cristallisé.
- * A 435°C, nous détectons la présence d'alun anhydre cristallisé et d'une faible quantité de sulfate d'aluminium cristallisé (pic (113) d'intensité maximale du sulfate d'aluminium).
- * A 550°C, le produit est du sulfate d'aluminium cristallisé.
- * A 950°C, nous sommes en présence d'alumine γ mal cristallisée.

II.3.2.2. Analyse par spectrométrie infra-rouge (figure IV.12.)

- * A 180°C, le spectre infra-rouge du produit est comparable à celui de l'échantillon

Intensité (Cps)

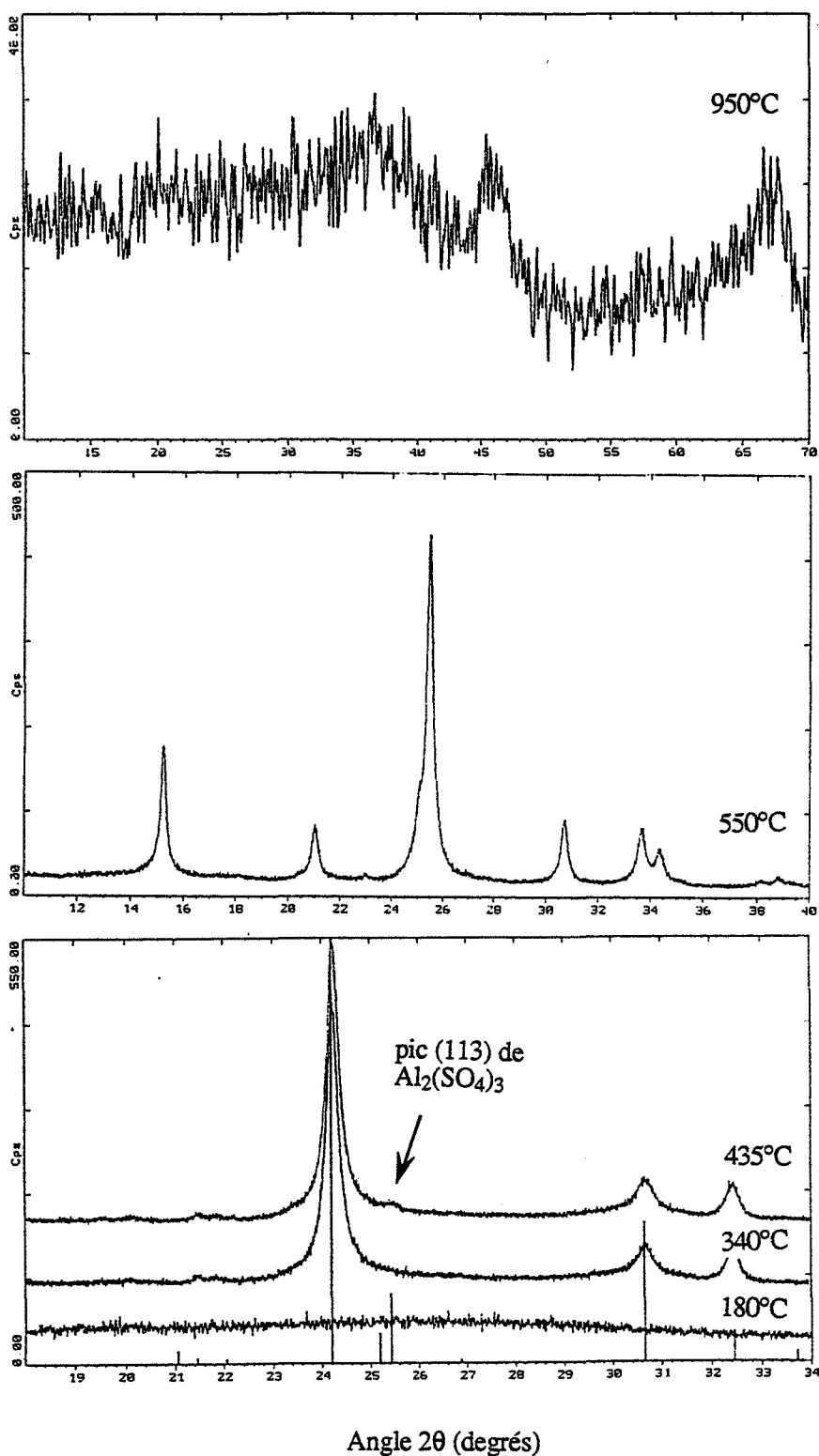


Figure IV.11. :
Diffractogrammes des produits cuits sous "vide dynamique" (1500 Pa) à 180, 340 et 435 ; 550 et 950°C.

calciné à 180°C sous "vide dynamique" (6 Pa).

- * A 340°C, le spectre I.R. est caractéristique de l'alun anhydre. Le spectre infra-rouge du produit cuit à 435°C est identique à celui du produit cuit à 340°C.
- * A 550°C, le spectre infra-rouge est caractéristique du sulfate d'aluminium.
- * A 950°C, l'alumine présente tout comme celle obtenue par décomposition de l'alun sous "vide dynamique" (6 Pa) des bandes d'absorption vers 3500 et 1650 cm^{-1} caractéristiques d'eau adsorbée en surface du solide. La bande d'absorption I.R. à 1150 cm^{-1} est nettement moins marquée.

II.3.2.3. Evolution de la surface spécifique et de la densité des échantillons en fonction de la température de calcination

- * Entre 180 et 435°C, la surface spécifique reste constante (de l'ordre de 10 à 12 m^2/g) et la densité varie de 2,11 à 2,42.
- * Le produit cuit à 550°C possède une surface spécifique de l'ordre de 100 m^2/g et une densité de 2,60.
- * Enfin, l'alumine possède une surface spécifique de 270 m^2/g et une densité de 3,21.

II.3.3. Influence du changement de pression résiduelle d'air lors de la décomposition de l'alun sous "vide dynamique"

L'alun décomposé sous "vide dynamique" (6 Pa) jusqu'à 420°C puis décomposé sous "vide dynamique" (1500 Pa) jusqu'à 1000°C présente un pic de D.T.G. **IIIa** (figure IV.13.) tandis que l'alun décomposé sous "vide dynamique" (1500 Pa) jusqu'à 420°C puis décomposé sous "vide dynamique" (6 Pa) jusqu'à 1000°C ne le présente pas (figure IV.14.).

Par contre, l'alun décomposé sous "vide dynamique" (6 Pa) jusqu'à 250°C puis décomposé sous "vide dynamique" (1500 Pa) jusqu'à 1000°C ne présente pas de pic de D.T.G. **IIIa** (figure IV.15.) et l'alun décomposé sous "vide dynamique" (1500 Pa) jusqu'à 250°C puis décomposé sous "vide dynamique" (6 Pa) jusqu'à 1000°C le présente (figure IV.16.). Sur cette dernière figure notons que lorsque le pic D.T.G. **IIIa** est intense le pic de D.T.G. **IIIb** se dédouble.

En conclusion, l'allure de la courbe de décomposition au-delà de 420°C et donc l'existence ou non du pic D.T.G. **IIIa** dépend de la pression résiduelle d'air lors de la décomposition du produit en-dessous de 420°C et principalement de la pression résiduelle d'air entre 250 et 420°C.

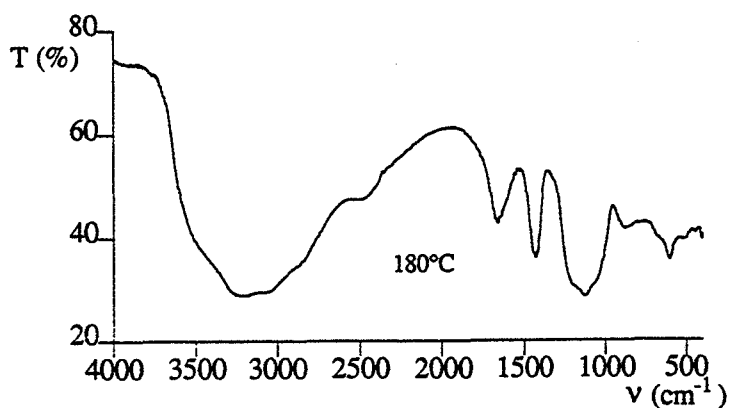
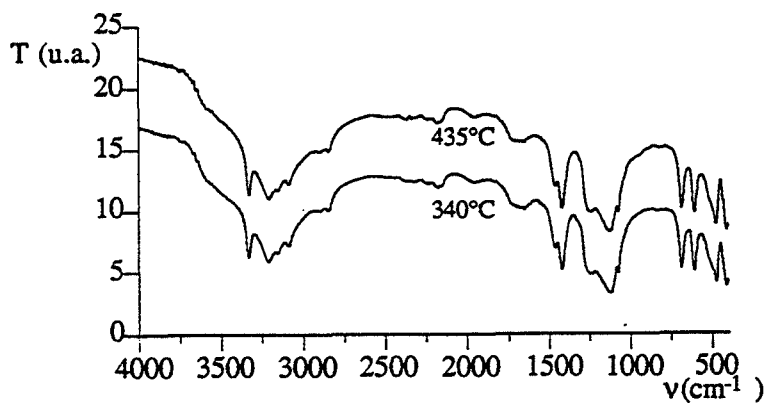
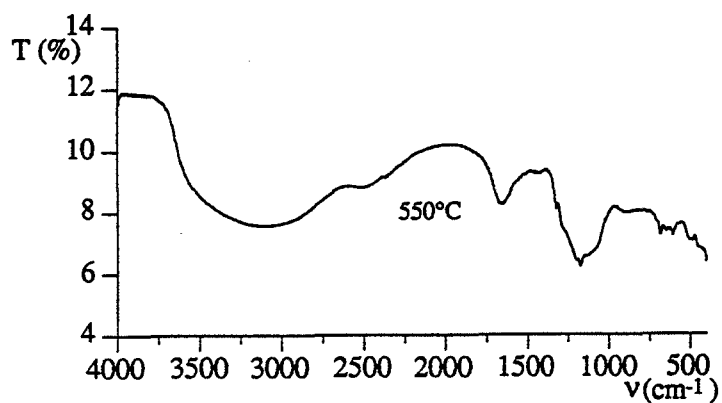
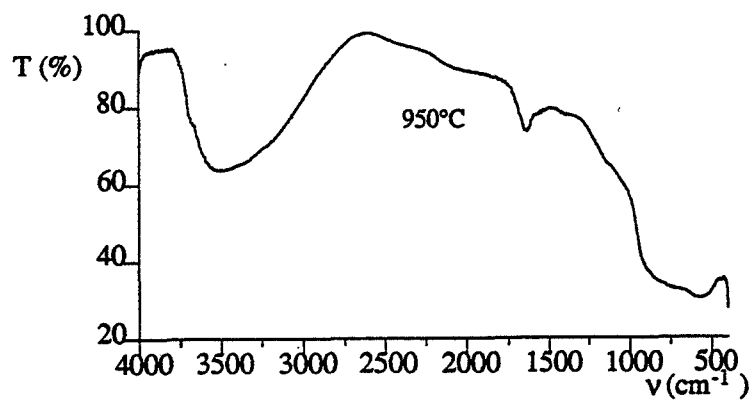


Figure IV.12. :
Spectres I.R. des produits cuits à 180, 340, 435, 550 et 950°C sous "vide dynamique"
(1500 Pa)

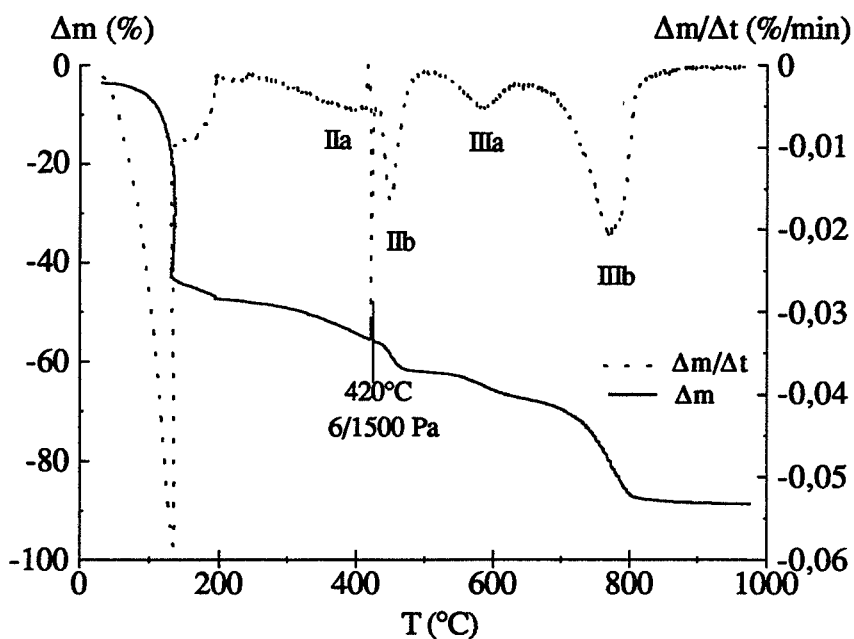


Figure IV.13 :

Décomposition en A.T.G. de l'alun d'ammonium hydraté :

- sous "vide dynamique" (6 Pa) jusqu'à 420°C
- puis sous "vide dynamique" (1500 Pa) jusqu'à 1000°C

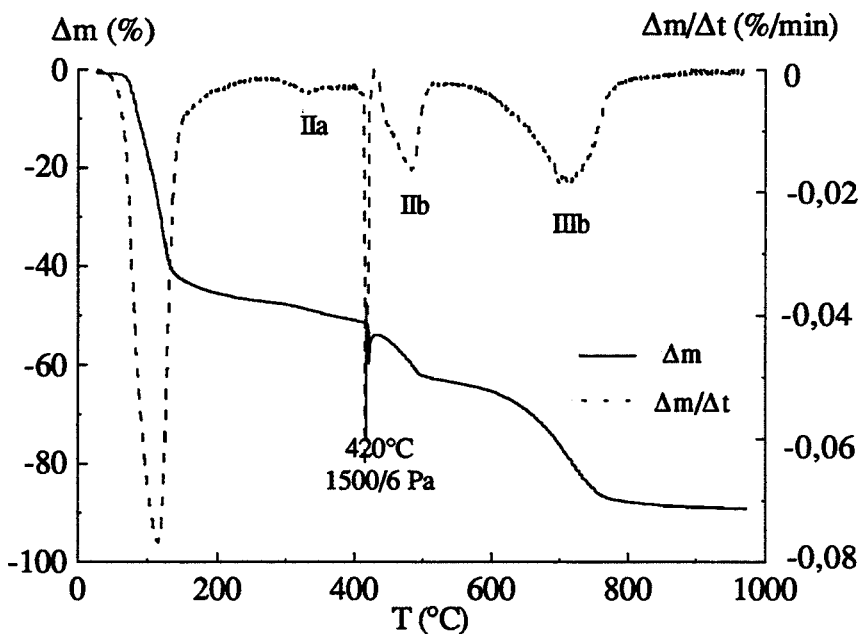


Figure IV.14 :

Décomposition en A.T.G. de l'alun d'ammonium hydraté :

- sous "vide dynamique" (1500 Pa) jusqu'à 420°C
- puis sous "vide dynamique" (6 Pa) jusqu'à 1000°C

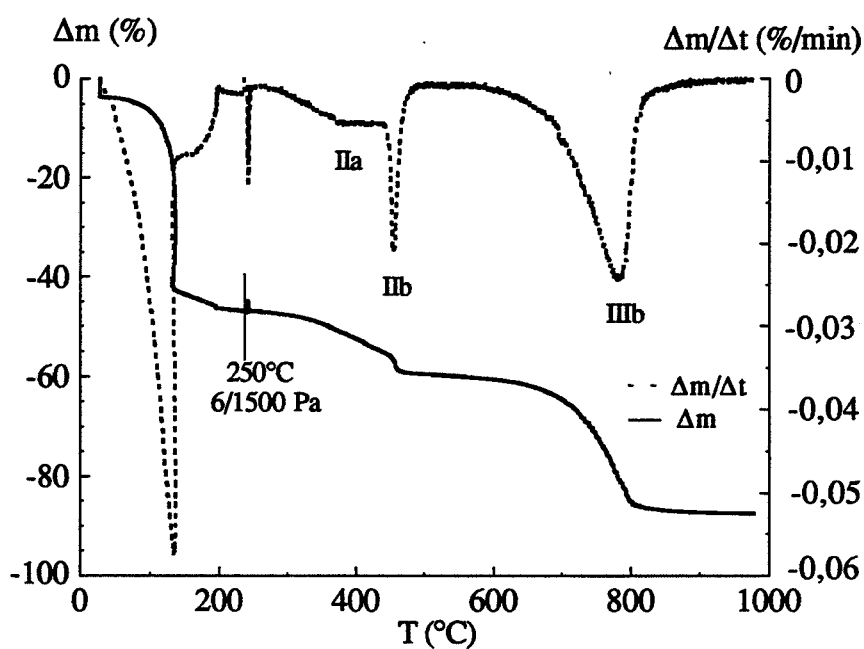


Figure IV.15. :

Décomposition en A.T.G. de l'alun d'ammonium hydraté :

- sous "vide dynamique" (6 Pa) jusqu'à 250°C
- puis sous "vide dynamique" (1500 Pa) jusqu'à 1000°C

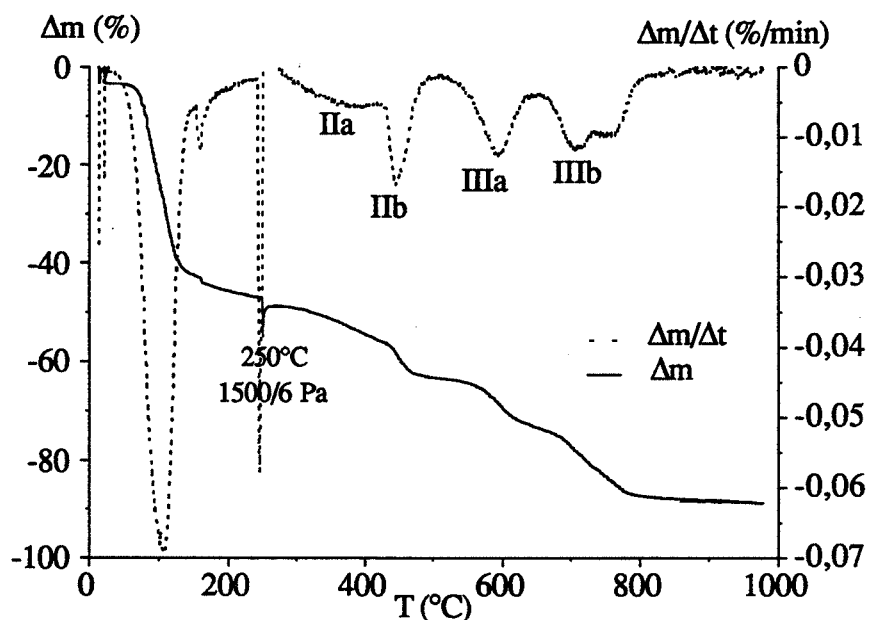


Figure IV.16. :

Décomposition en A.T.G. de l'alun d'ammonium hydraté :

- sous "vide dynamique" (1500 Pa) jusqu'à 250°C
- puis sous "vide dynamique" (6 Pa) jusqu'à 1000°C

II.3.4. Influence de la pression résiduelle d'air sur la décomposition de l'alun

Etant donné qu'entre la décomposition de l'alun sous "vide dynamique" avec une pression résiduelle d'air de 6 et 1500 Pa, nous avons noté la disparition du pic de D.T.G. IIIa. nous avons procédé à la décomposition de l'alun sous vide dynamique en faisant varier de manière plus fine la pression résiduelle d'air. Entre les pressions résiduelles d'air de 90 et 200 Pa, nous constatons la diminution de l'aire du pic de D.T.G. IIIa et l'augmentation de l'aire du pic de D.T.G. IIIb (figure IV.17.), la perte de masse restant constante entre 500 et 1000°C.

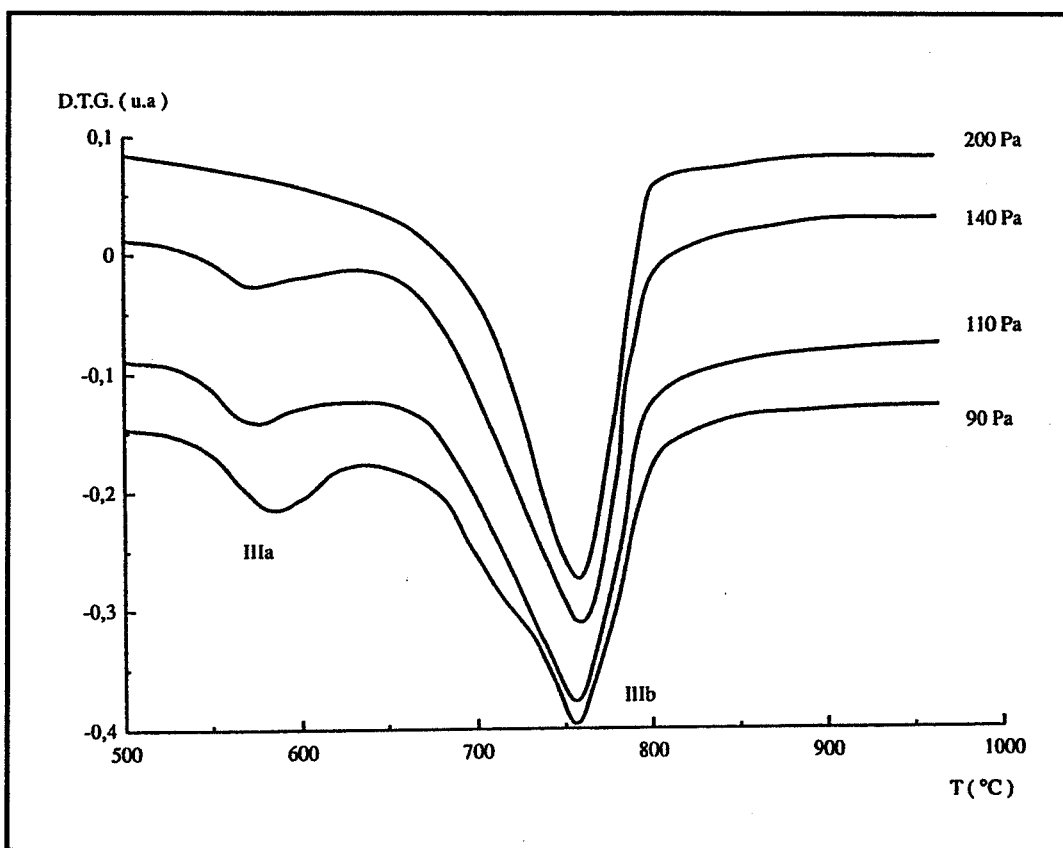


Figure IV.17. :

Influence de la pression résiduelle lors de la décomposition de l'alun sous "vide dynamique" sur les pics de D.T.G. IIIa et IIIb

II.3.5. Analyse des résultats

II.3.5.1. Décomposition de l'alun sous "vide dynamique" (6 Pa)

A partir des différents essais (A.T.G., D.R.X., spectrométrie infra-rouge, analyse de gaz, mesures de surface spécifique et de densité), nous allons tenter d'interpréter la décomposition de l'alun sous "vide dynamique" (6 Pa).

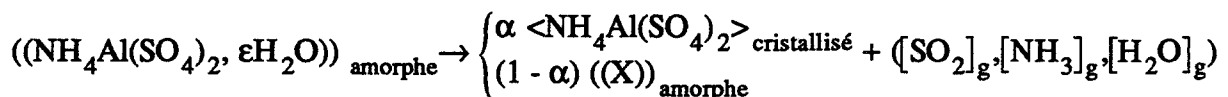
L'analyse thermogravimétrique a été effectuée à une vitesse de montée en température relativement élevée, ce qui entraîne le chevauchement des pics de D.T.G. IIa et IIb ainsi que des pics de D.T.G. IIIa et IIIb.

- * Entre 20 et 200°C, nous observons un départ d'eau en thermodésorption. Compte tenu des résultats de D.R.X. et de la perte de masse vers 180-200°C, nous pouvons affirmer que le pic de D.T.G. I correspond à la formation d'un alun partiellement déshydraté amorphe :



L'alun amorphe contient un nombre de mole d'eau faible qui dépend de la température.

- * Entre 200 et 420°C, nous détectons par D.R.X. de l'alun anhydre cristallisé. Dans cette zone de température, nous avons également observé le dégagement simultané d'ammoniac, d'eau et d'oxyde de soufre. Il se forme donc en plus de l'alun anhydre cristallisé un composé amorphe. Le pic de D.T.G. IIa correspond à la formation d'un composé amorphe noté X. La cristallisation de l'anhydre n'est pas décelable sur la courbe d'A.T.G. car elle correspond à une perte de masse faible par rapport à la perte de masse globale du pic de D.T.G. IIa ($\varepsilon_c < 0,2$ mole d'eau/ mole d'alun, valeur observée pour une pression de vapeur d'eau pure de 170 Pa (1,3 torr) $\Rightarrow \Delta m < 0,8\%$). On peut représenter globalement la transformation de l'alun entre 200 et 420°C:



La composition de l'amorphe X varie en fonction de la température et provoque la modification du spectre I.R. entre 180 et 420°C.

- * Entre 420 et 500°C, nous observons un dégagement d'oxyde de soufre, d'ammoniac et d'eau (par analyse des gaz) et l'apparition du sulfate d'aluminium cristallisé (par D.R.X.). Le pic de D.T.G. IIb correspond donc à la réaction :



* Entre 500 et 650°C, le produit ne présente aucune évolution par D.R.X. :

- La formation d'une solution solide de formule $Al_2O_x(SO_4)_{3-x}$ semble peu probable étant donné que l'ion Al_2O^{4+} d'après Pysiac (6) s'identifie par spectrométrie I.R. par la présence d'une bande de vibration entre 700 et 800 cm^{-1} , ce qui n'est pas le cas.
- La variation de perte de masse et de surface spécifique entre le produit cuit à 500 et 650°C et la présence unique de sulfate d'aluminium cristallisé dans le produit cuit à 650°C sans variation de l'aire des pics du sulfate nous laissent supposer qu'il s'agit d'une décomposition d'un composé amorphe en un autre composé amorphe. Un halo caractéristique d'un composé amorphe a pu être observé par diffraction électronique en microscopie électronique en transmission dans les produits cuits à 500 et 650°C. Le dégagement d'oxyde de soufre et d'ammoniac entre 500 et 650°C et la disparition en spectrométrie I.R. de la bande vers 1420 cm^{-1} nous permettent de penser que le pic de D.T.G. IIIa correspond à la décomposition du composé amorphe X contenu dans le produit cuit à 500°C en un autre composé amorphe noté X' contenu dans le produit cuit à 650°C.

Le pic de D.T.G. IIIa correspondrait à la réaction non équilibrée :



La composition du composé amorphe X' n'est pas déterminée.

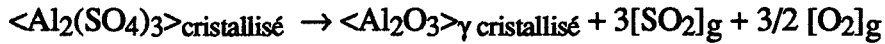
* Entre 650 et 930°C, nous détectons par D.R.X. la disparition du sulfate d'aluminium cristallisé au profit d'une alumine γ mal cristallisée. L'analyse des gaz nous a permis d'observer un dégagement d'oxyde de soufre mais également d'eau et d'oxyde d'azote. L'une des hypothèses de formation de l'oxyde d'azote et de l'eau est une réaction en phase adsorbée entre de l'ammoniac et de l'oxygène selon la réaction :



L'oxygène peut provenir de la réaction : $SO_3 \rightarrow SO_2 + 1/2 O_2$. Cependant, il n'est pas à exclure que le dégagement de vapeur d'eau puisse également provenir de la décomposition du produit. Compte tenu de la perte de masse (par rapport à la masse initiale) de 89 % à 930°C, le pic de D.T.G. IIIb semble correspondre à la fois à la décomposition de l'amorphe X' en alumine probablement amorphe et à la décomposition du sulfate d'aluminium cristallisé en alumine γ . Nous écrivons les réactions :



et



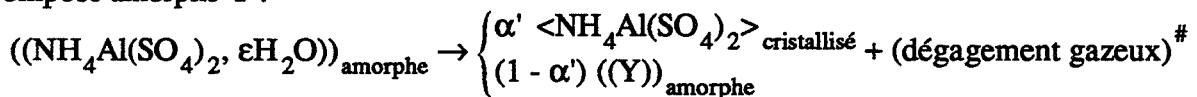
Lorsque le pic de D.T.G. **IIIa** est intense (figure IV.16) nous observons le dédoublement du pic de D.T.G. **IIIb** pouvant correspondre aux deux réactions citées ci-dessus.

II 3 5.2. Décomposition de l'alun sous "vide dynamique" (1500 Pa)

* Tout comme pour la décomposition sous "vide dynamique" (6 Pa), le pic de D.T.G. **I** correspond à la formation d'alun déshydraté amorphe avec un départ de $(12 - \epsilon)$ mole d'eau :



* Entre 340 et 410°C nous avons décélé par D.R.X. que de l'alun anhydre cristallisé. Par analogie avec la décomposition sous "vide dynamique" (6 Pa), nous pouvons penser que le pic de D.T.G. **IIa** correspond à la formation d'un mélange d'alun anhydre cristallisé et d'un composé amorphe Y :



La composition de l'amorphe Y n'est pas déterminée et peut être différente de celle de l'amorphe X obtenu lors de la décomposition sous "vide dynamique" (6 Pa).

De même, la proportion α' d'alun anhydre cristallisé dans le mélange peut être différente de celle (α) obtenue lors de la décomposition de l'alun sous "vide dynamique" (6 Pa).

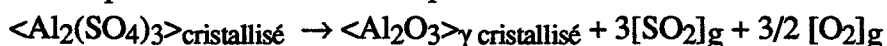
* L'apparition du pic (113) du sulfate d'aluminium dans le produit cuit à 435°C peut correspondre à la décomposition de l'amorphe Y en sulfate d'aluminium cristallisé. Le pic de D.T.G. **II'a** serait lié à la réaction non équilibrée :



* Comme lors de la décomposition sous "vide dynamique" (6 Pa), le pic de D.T.G. **IIb** correspond à la décomposition de l'alun anhydre cristallisé en sulfate d'aluminium cristallisé selon la réaction :



* Le produit à 550°C ne contenant plus d'amorphe, nous n'observons plus de pic de D.T.G. **IIIa** et dans ce cas le pic de D.T.G. **IIIb** correspondrait à la réaction :



pour préciser la nature des dégagements gazeux il faudrait réaliser le couplage thermogravimétrie - spectrométrie de masse dans les mêmes conditions de pression résiduelle d'air (1500 Pa)

II.3.5.3. Influence du changement de pression résiduelle d'air lors de la décomposition de l'alun sous "vide dynamique"

Une interprétation possible des phénomènes observés est la suivante :

La nature et la proportion d'amorphe noté X obtenu entre 250 et 420°C lors de la décomposition sous vide dynamique avec une pression d'air de 6 Pa sont différentes de celui noté Y obtenu entre 250 et 420°C lors de la décomposition sous "vide dynamique" avec une pression résiduelle d'air de 1500 Pa.

L'amorphe X aurait tendance à se décomposer tout en restant amorphe d'où la présence de composés intermédiaires amorphes lors de la décomposition de l'alun. Cet amorphe serait donc à l'origine du pic de D.T.G. IIIa.

L'amorphe Y cristalliserait en-dessous de 430° et ne donnerait donc pas de pic de D.T.G. IIIa.

Ainsi :

- La décomposition de l'alun sous vide dynamique avec une pression résiduelle d'air de 6 Pa jusqu'à 250°C puis le changement de pression résiduelle d'air à 1500 Pa provoque la formation de l'amorphe Y, d'où la disparition du pic de D.T.G. IIIa.
- La décomposition de l'alun sous vide dynamique avec une pression résiduelle d'air de 1500 Pa jusqu'à 250°C puis le changement de pression résiduelle d'air à 6 Pa provoque la formation de l'amorphe X, d'où l'observation du pic de D.T.G. IIIa.
- La décomposition de l'alun sous "vide dynamique" avec une pression résiduelle d'air de 6 Pa jusqu'à 420°C provoque la formation de l'amorphe X et le changement ultérieur de pression résiduelle d'air à 1500 Pa ne provoque pas la disparition du pic de D.T.G. IIIa.
- La décomposition de l'alun sous "vide dynamique" avec une pression résiduelle d'air de 1500 Pa jusqu'à 420°C provoque la formation de l'amorphe Y et le changement ultérieur de pression résiduelle d'air à 6 Pa n'empêche pas sa cristallisation et le pic de D.T.G. IIIa n'apparaît donc pas.

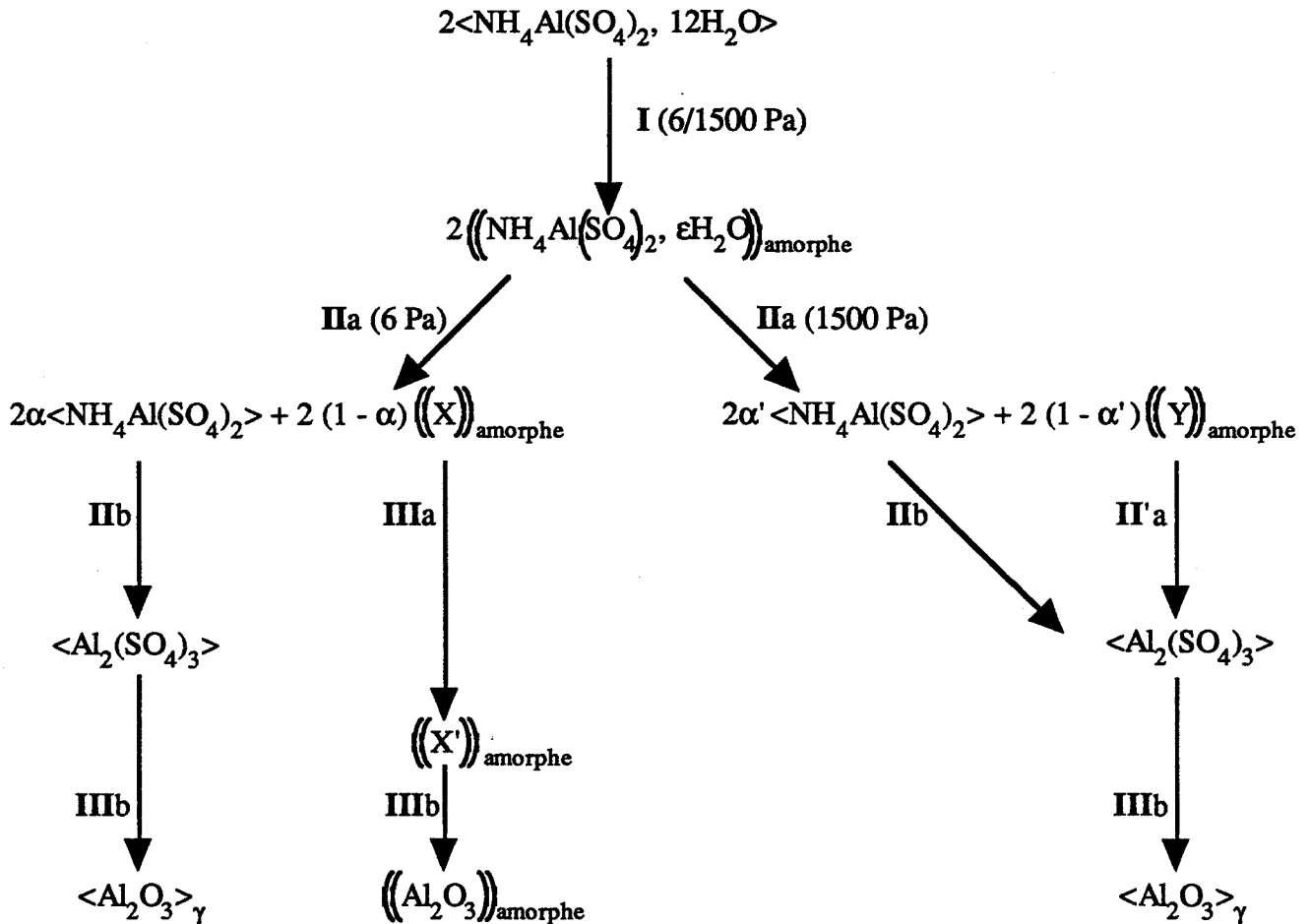
II.3.5.4. Influence de la pression résiduelle d'air lors de la décomposition de l'alun sous "vide dynamique"

La diminution de l'aire du pic de D.T.G. IIIa et l'augmentation de l'aire du pic de D.T.G. IIIb en fonction de la pression résiduelle d'air lors de la décomposition de l'alun sous "vide dynamique" est à relier à la proportion de composé amorphe restant dans le produit cuit à 500°C. L'élévation de la pression résiduelle d'air lors de la décomposition sous "vide

dynamique" favoriserait la formation de l'amorphe Y qui cristallise en-dessous de 430°C et entrainerait par conséquent la disparition du pic de D.T.G. IIIa.

II.3.6. Conclusion

Le schéma de décomposition de l'alun sous "vide dynamique" peut être le suivant :



II.4. Décomposition sous balayage gazeux en A.T.D.

Toujours dans le but d'essayer de comprendre la décomposition de l'alun, nous avons procédé à sa décomposition sous balayage gazeux en A.T.D.

II.4.1. Influence de la nature du gaz de balayage

Une même quantité d'alun est analysée en A.T.D. à la vitesse de montée en température de 20°C/min sous différents gaz de balayage (oxygène, azote sec, air et sous 2 pressions de vapeur d'eau pure (1060 Pa (8 torr) et 2200 Pa (16,4 torr)). D'après cette étude (figure IV.18.), nous pouvons déduire que la nature du gaz de balayage n'a pas d'influence sur la décomposition de l'alun.

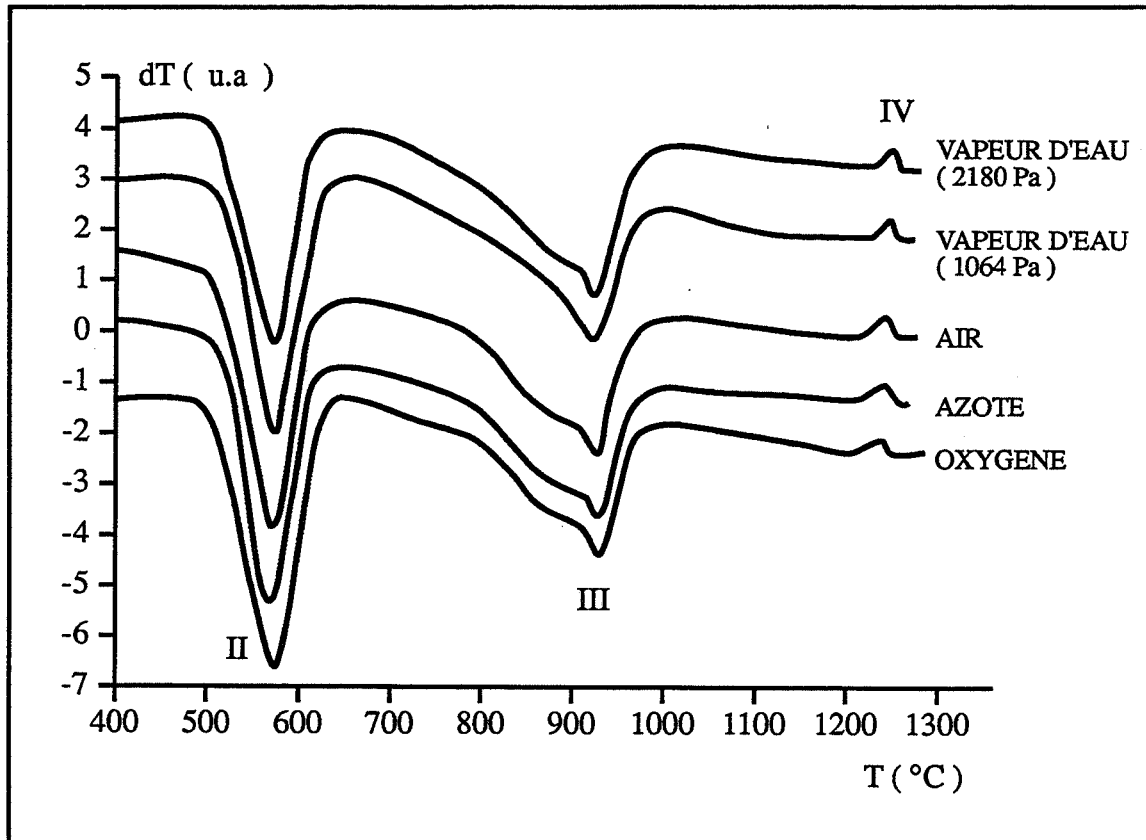


Figure IV.18. :

Influence de la nature du gaz de balayage sur la décomposition de l'alun d'ammonium

II.4.2. Influence de la nature du solide initial

Nous avons procédé à la décomposition en A.T.D. sous balayage d'azote d'alun d'ammonium hydraté, d'alun anhydre déshydraté sous air statique à 325°C pendant 24 heures et de sulfate d'aluminium préparé par cuisson d'alun sous air statique à 580°C pendant 24 heures (figure IV.19.).

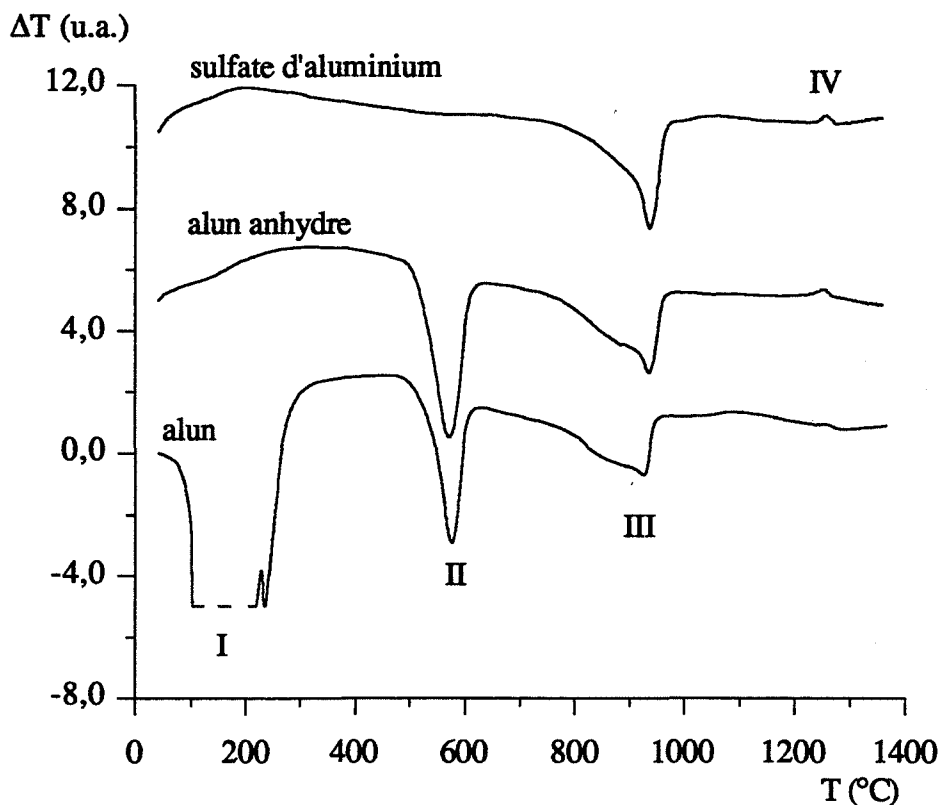


Figure IV.19 :

Influence de la nature du solide initial sur sa décomposition en alumine sous balayage d'azote en A.T.D.

Au cours de la décomposition de l'alun, l'étape de transformation du sulfate d'aluminium en alumine γ présente un large pic endothermique avec un épaulement vers 860°C. Cet épaulement dépend de la nature du produit de départ et disparaît pour le sulfate d'aluminium.

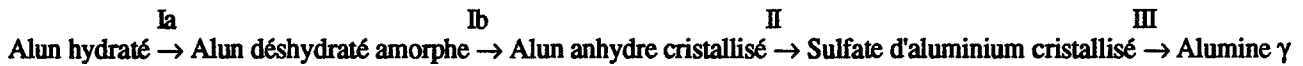
En conclusion la décomposition en alumine γ sous balayage gazeux ne dépend pas de la nature du gaz mais du solide initial . Le pic endothermique accompagnant la transformation sulfate d'aluminium - alumine présente un épaulement dépendant de l'échantillon initial non interprété.

III. Conclusion

La décomposition thermique de l'alun d'ammonium en alumine γ dépend des conditions dans lesquelles elle est effectuée (vide dynamique, gaz statique, balayage gazeux). La nature du produit de départ a également une influence sur la transformation du sulfate d'aluminium en alumine γ .

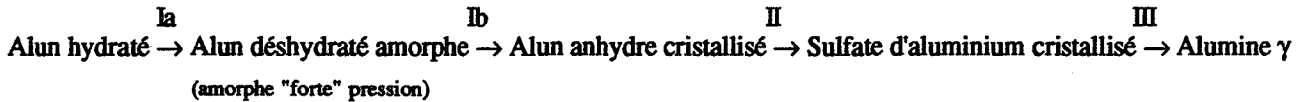
- Sous air statique à la pression atmosphérique la décomposition de l'alun suit le

schéma suivant :

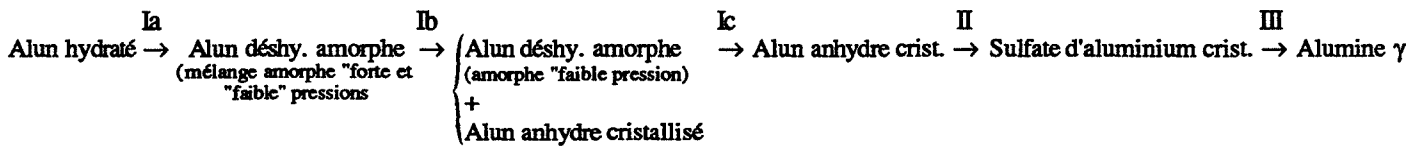


- Sous argon statique la décomposition de l'alun suit le schéma suivant :

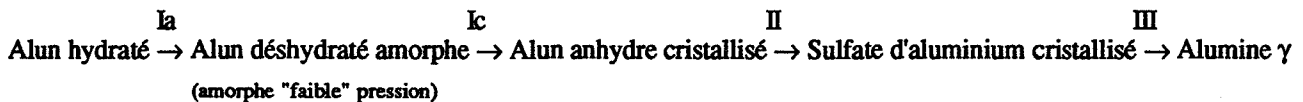
. forte pression d'argon :



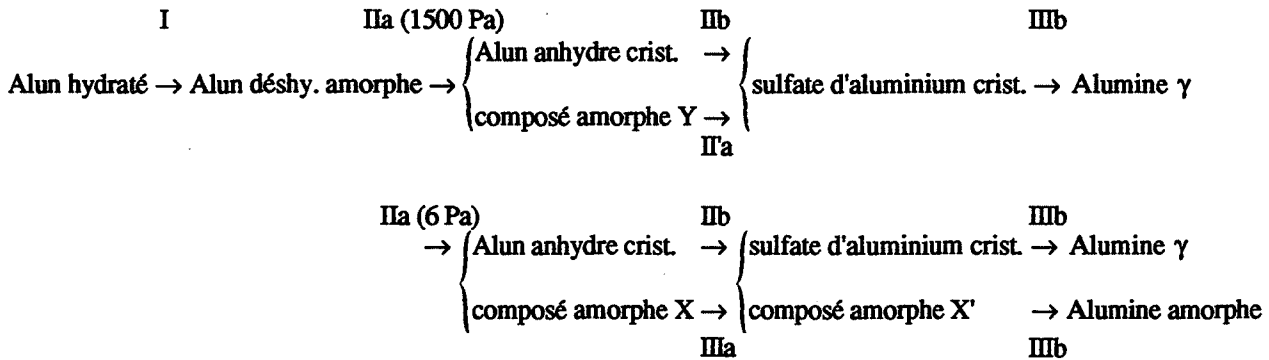
. pression intermédiaire d'argon :



. faible pression d'argon :



- Sous vide dynamique le schéma de décomposition proposé est le suivant :



Entre 6 et 1500 Pa, il peut se former lors du pic de D.T.G. IIa un mélange d'alun anhydre et des composés amorphes X et Y, ce qui a pour conséquence de faire varier l'aire du pic de D.T.G. IIIa.

- Sous balayage gazeux n'ayant pas d'interprétation de l'épaulement vers 860°C, nous ne proposerons pas de schéma de décomposition.

Bibliographie

- (1) T. Sato, F. Ozawa et S. Ikoma
J. Appl. Biotechnol., (1978), 28, . 811-827
- (2) T. Sato, F. Ozawa, H. Terada et S. Ikoma
Thermal Anal. Proc. Int. Conf. 5th, (1977), 269-272
- (3) R. Wojciechowska, W. Wojciechowski et J. Kaminski
J. of Thermal Analysis, (1988), 33, 503-509
- (4) P.J. Pizzolato et H.A. Papazian
J. of the Amer. Ceram. Soc., (1970),. 289
- (5) N.G. Apte, E. Kiran et J.V. Chernosky
J of Thermal Analysis, (1988),. 975-981
- (6) J. Pysiak et B. Pacewska
J. of Thermal Analysis, (1980), 19,. 79-88

CHAPITRE V

Obtention et caractérisation des alumines γ et α issues de l'alun d'ammonium

I. Etude bibliographique

I.1. Etudes de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ de l'alumine issue de l'alun d'ammonium ou du sulfate d'aluminium

Les travaux menés sur la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ de l'alumine provenant des hydrates sont bien plus nombreux que ceux sur les alumines issues de l'alun d'ammonium ou du sulfate d'aluminium.

I.1.1. Aspect cinétique

- * Dynys et coll. (1) ont suivi la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ à 1150°C (l'alumine γ est obtenue par calcination de l'alun d'ammonium à 1000°C pendant 2 heures). Les courbes cinétiques présentées ont l'allure d'une sigmoïde caractéristique d'un processus de germination-croissance.
- * C. Perrot (2) a confirmé ce résultat sur une alumine γ commerciale préparée à partir d'alun d'ammonium (alumine EXAL de la société CRICERAM). Il a également observé l'effet accélérateur de la vapeur d'eau sur la cinétique de précipitation de la phase α . Tous ces phénomènes ont déjà été mis en évidence dans le cas d'une alumine issue de la boehmite (3, 4).

I.1.2. Aspect textural et morphologique

- * L'évolution texturale d'une alumine γ (provenant du sulfate d'aluminium) en alumine α a été étudiée par C. Otero Arean et coll. (5). L'alumine γ subit au cours de sa transformation une chute de surface spécifique tandis que son volume poreux diminue et que la taille moyenne des pores augmente.
- * L'effet d'additifs (chlorure, nitrate, ou fluorure d'aluminium) sur la surface spécifique d'alumines préparées à partir d'alun a été étudié par B.I. Bogdanov et coll. (6).
- * L'observation microstructurale des alumines provenant d'alun d'ammonium révèle que la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ s'effectue par le grossissement de grains d'alumine α dans une matrice d'alumine γ (1). K.J. Morrissey et coll. (7) corroborent ces résultats dans le cas d'une alumine γ formée à la surface d'une couche d'aluminium.

- * L'examen morphologique d'alumine α formée par calcination d'alumine γ (EXAL) à différentes températures (1400°C pendant 3 heures et 1150°C pendant 7 jours) montre que le produit préparé à la température la plus élevée possède les cristallites d'alumine α les plus gros. L'élévation de la température de calcination favorise le grossissement des grains d'alumine α (2).

1.1.3. Aspect structural

Les alumines de transition présentent différentes formes cristallographiques. Certains auteurs s'attachent à mettre en évidence les formes qui apparaissent au cours de la transformation en corindon. Par dopage des alumines de transition, la transformation en corindon est retardée et l'existence de quatre phases distinctes γ , δ , θ et α est démontrée par diffraction des rayons X. Cependant, d'après J.L. Henry et coll. (8), il pourrait également se former la phase η . Les difficultés de caractérisation de ces phases proviennent des faibles différences entre les diffractogrammes de ces phases.

1.2. Les défauts dans les alumines α

La caractérisation des défauts dans les alumines α a fait l'objet de nombreux travaux. En vue d'une application à la dosimétrie des rayonnements ionisants, Sayadi (9) et Alessandri-Fraccaro (10) ont étudié les propriétés émissives et thermoluminescentes de l'alumine α . La mise en évidence des défauts nécessite l'utilisation de nombreuses techniques : Thermo-Luminescence (T.L.), Exoémission Electronique Thermo-Stimulée (E.E.T.S.), spectre d'absorption et d'émission, Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.), etc...

Trois imperfections principales provoquent la thermoluminescence de l'alumine α :

- Les centres de type F correspondant à une lacune d'oxygène retenant un électron (centre F^+) ou deux électrons (centre F).
- Les centres de type V attribués à des trous localisés sur un atome d'oxygène au voisinage d'une lacune d'aluminium. Parmi ces centres, il existe les centres V^- , VOH^- , V^{2-} qui correspondent respectivement à 2 ions O^- au voisinage d'une lacune Al^{3+} , un ion O^- et un ion OH^- au voisinage d'une lacune Al^{3+} , et un ion O^- au voisinage d'une lacune Al^{3+} .
- Les impuretés chimiques

La T.L. de l'alumine α dépend de la distribution des pièges à électrons et à trous. La courbe de thermoluminescence de l'alumine α se compose de pics. Les températures d'émission sont liées à la profondeur des pièges concernés. Suivant

l'origine des alumines α (pureté, préparation, granulométrie), il est possible d'observer des pics de thermoluminescence vers : -170, -50, -10, 100, 150, 230 et 300°C.

La présence d'impuretés ou les conditions de préparation des alumines α peuvent provoquer l'apparition ou la disparition de certains pics. L'intensité d'un pic de T.L. est fonction de la concentration en défauts.

II. Etude expérimentale de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ de l'alumine issue de l'alun

Dans cette partie expérimentale, nous allons suivre l'évolution thermique de différentes alumines γ .

II.1. Caractérisation des produits initiaux pour l'obtention des alumines

Les conditions de préparation des aluns anhydres ayant servi à l'obtention des alumines γ sont décrites dans le tableau ci-dessous:

Conditions de déshydratation à 340°C:	Dénomination de l'alun anhydre:
"vide" (1 kPa ou 7.5 torr)	A
20 kPa (150 torr) de vapeur d'eau	B
360 kPa (2700 torr) de vapeur d'eau	C

Les produits A, B et C sont analysés par diffraction des rayons X et montrent qu'il s'agit dans chacun des cas d'alun anhydre cristallisé. Ces produits sont contrôlés en T.G.-D.S.C. (nous vérifions qu'aucun de ces produits ne présente de pic de cristallisation de l'amorphe et nous sommes donc en présence de 100 % d'alun anhydre cristallisé). Par spectrométrie I.R. il est possible de mettre en évidence vers 500 cm^{-1} une modification de la bande de vibration ν_2 du groupement sulfate (figure V.1). Cependant l'influence de la pression de vapeur d'eau se traduit essentiellement sur la surface spécifique des aluns anhydres (figure V.2).

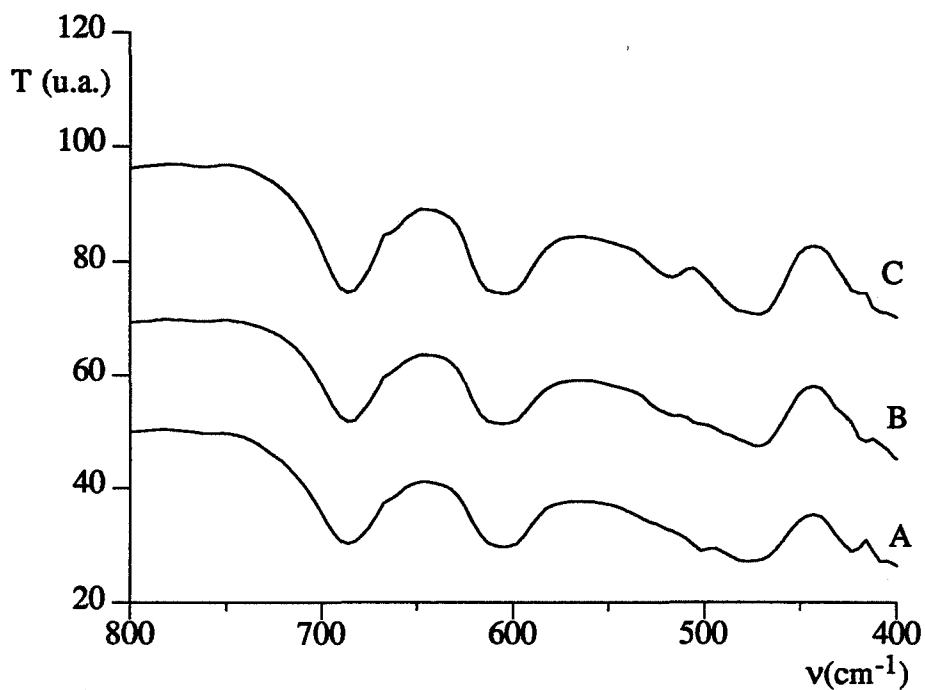


Figure V.1:
 Spectre IR des aluns anhydres A, B et C (région 800 - 400cm⁻¹)

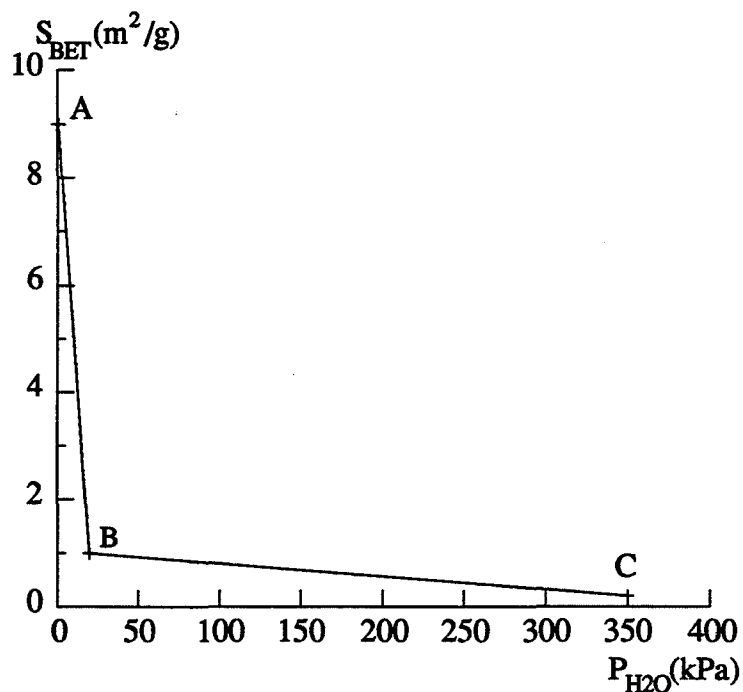


Figure V.2:
 Evolution de la surface spécifique des aluns anhydres en fonction de la pression de vapeur d'eau lors de la déshydratation de l'alun

L'augmentation de la pression de vapeur d'eau lors de la déshydratation de l'alun provoque une diminution importante de la surface spécifique des aluns anhydres. Ce résultat est à rapprocher de ceux des solides traités sous pression d'argon (chapitre II)

La réactivité de ces 3 produits est différente comme le montre leurs analyses thermiques effectuées sous balayage d'azote (figure V.3)

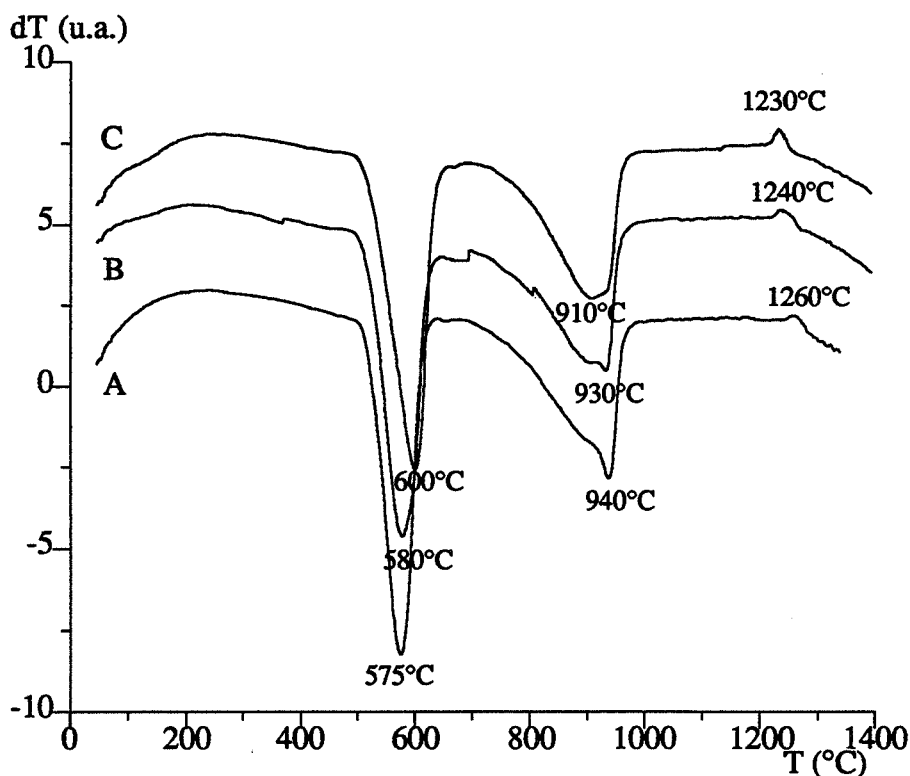


Figure V.3:
A.T.D. sous balayage d'azote des aluns anhydres A, B et C

II.2. Préparation des alumines γ

Chacun des aluns anhydres A, B et C décrits précédemment est calciné sous balayage d'azote. Ils subissent le traitement thermique suivant:

- une montée à 850 ou 900°C à la vitesse de chauffe de 10°C/min
- un palier de 12 heures à 850 ou 900°C

Les 6 alumines ainsi obtenues sont nommées A850, A900, B850, B900, C850 et C900.

II.3. Caractérisation des alumines γ

Chacune des alumines préparées est analysée par diffraction de rayons X et spectrométrie d'absorption infra-rouge. Ces méthodes ne nous ont pas permis de mettre en

évidence des différences significatives.

Nous avons également procédé à la mesure de leur surface spécifique B.E.T. et l'A.T.D. sous balayage d'azote nous permet de déterminer la température de transformation en alumine α de chacune des aluminés. L'évolution de la surface spécifique des aluminés calcinés à 850 et 900°C en fonction de la pression de vapeur d'eau lors de la déshydratation des aluns est représentée sur la figure V.4.

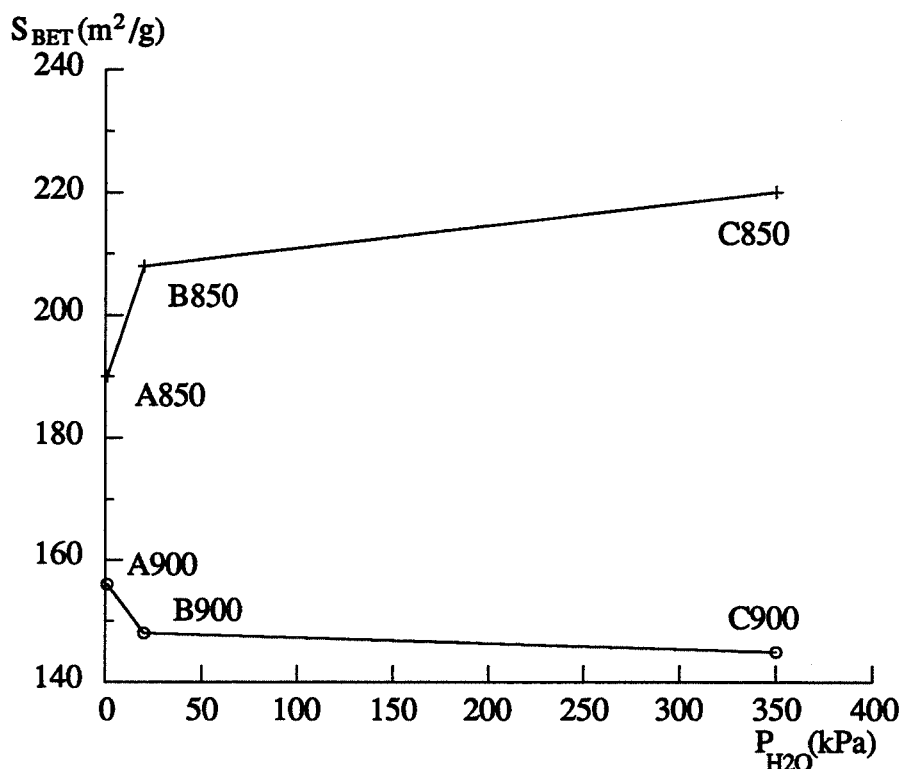


Figure V.4:

Evolution de la surface spécifique des aluminés calcinés à 850 et 900°C en fonction de la pression de vapeur d'eau lors de la déshydratation de l'alun

Les aluminés préparés à 850°C possèdent des surfaces spécifiques plus élevées que celles calcinés à 900°C.

L'évolution de surface spécifique des aluminés calcinés à 850 et 900°C avec la pression de vapeur d'eau appliquée lors de la déshydratation est monotone et nous pouvons estimer que les écarts entre les valeurs de surface sont significatifs:

l'augmentation de la pression de vapeur d'eau lors de la déshydratation de l'alun a pour effet d'augmenter la surface spécifique des aluminés préparés à 850°C et de diminuer celles des aluminés calcinés à 900°C.

Les figures V.5 et V.6 donnent l'évolution de la température T_o et T_m de début et de maximum du pic de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ en fonction de cette même pression de vapeur d'eau.

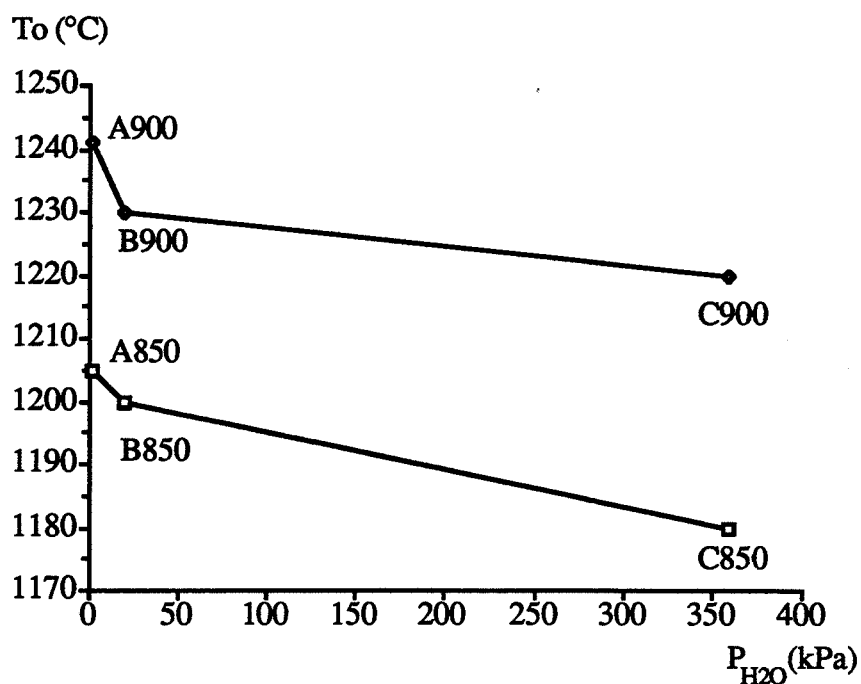


Figure V.5:

Evolution de la température T_o du début du pic de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ en fonction de la pression de vapeur d'eau lors de la déshydratation de l'alun

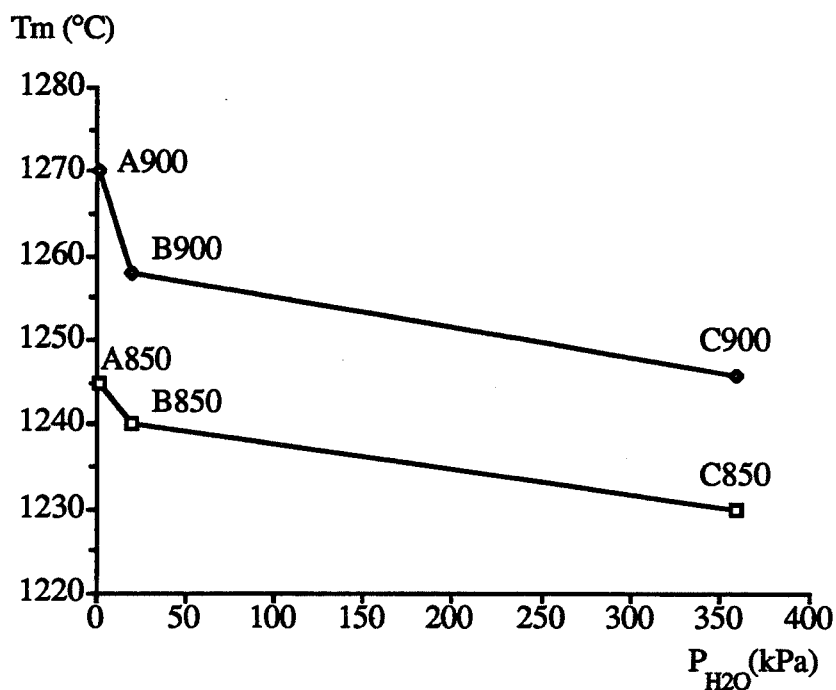


Figure V.6:

Evolution de la température T_m du maximum du pic de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ en fonction de la pression de vapeur d'eau lors de la déshydratation de l'alun

Les alumines γ préparées à 850°C ont des températures de début et de maximum de pic de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ plus basses que celles obtenues à 900°C.

L'augmentation de la pression de vapeur d'eau au cours de la déshydratation de l'alun a pour effet d'abaisser la température de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ des alumines. Cet abaissement, au moins dans le cas des alumines calcinées à 900°C, ne peut être relié à une augmentation de la surface spécifique des alumines γ . (voir figure V.4)

Il semble donc que la température de transformation des alumines γ dépend des conditions initiales de déshydratation.

II.4. Evolution de la surface spécifique de 2 alumines A850 et C850 en fonction de la durée de calcination à 1150°C

Nous avons procédé à la calcination de 2 alumines (A 850 et C 850) à la température de 1150°C sous balayage d'azote (les alumines sont introduites dans le four à la température ambiante et portées à haute température avec une vitesse de 10°C/min). L'évolution de la surface spécifique en fonction de la durée de calcination à 1150°C de l'alumine C850 est plus rapide que celle de l'alumine A850 (figure V.6).

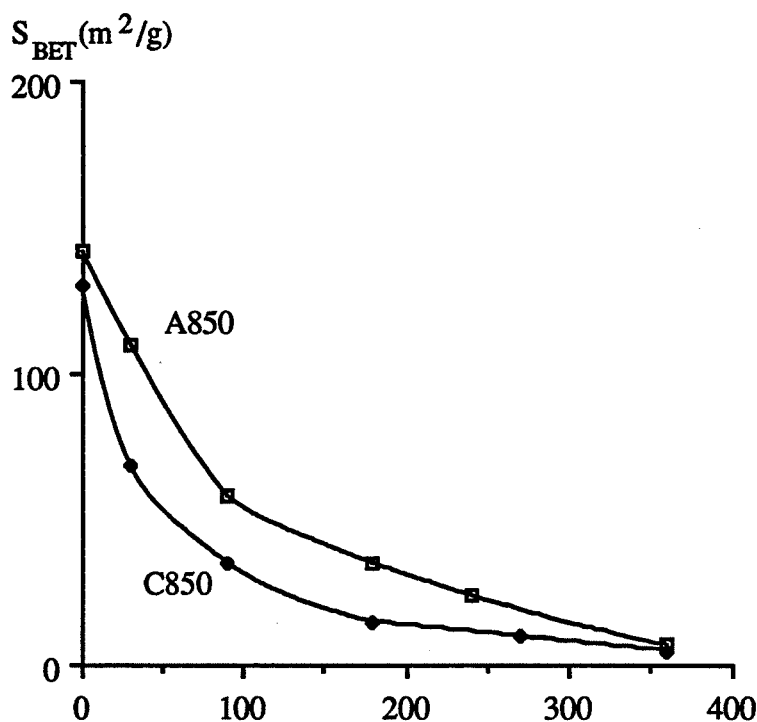


Figure V.6:

Evolution de la surface spécifique des alumines A850 et C850 en fonction de la durée de calcination à 1150°C sous balayage d'azote

II.5 Analyse des résultats et discussion

Nous savons d'après les travaux de Burtin (3) et Dauzat (4) que les défauts ponctuels (lacunes anioniques, lacunes cationiques, groupements hydroxyles en substitution des atomes d'oxygène en surface,...) ont un rôle important sur la cinétique de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ et sur la cinétique de chute de surface spécifique de l'alumine. Les alumines étudiées proviennent du même précurseur et ont très peu d'impuretés chimiques, aussi nous pouvons penser que

c'est la variation de défauts intrinsèques qui modifie la réactivité de nos alumines.

Ainsi les conditions de déshydratation de l'alun et la température de calcination pour l'obtention des alumines γ influeraient sur la nature et la concentration des défauts intrinsèques ce qui impliquerait des températures de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ et des surfaces spécifiques différentes.

L'augmentation de la température de calcination des alumines γ décale la température de transformation en alumine α vers les hautes températures. Ceci est probablement lié au fait que l'augmentation de la température de calcination des alumines a pour effet de réduire leur surface spécifique en consommant des défauts (ceci est en accord avec les résultats de Burtin (3)).

L'augmentation de la pression de la pression de vapeur d'eau lors de la déshydratation décale la température de transformation en alumine α vers les basses températures.

Pour approfondir ces résultats et comprendre l'effet des conditions de déshydratation de l'alun sur les propriétés des alumines γ il faudrait procéder à une étude des défauts ponctuels de ces alumines γ .

III. Les alumines α

III.1. Obtention des alumines α

Les alumines décrites ici (A 1300, B 1300 et C 1300) sont préparées par calcination sous balayage d'azote à 1300°C pendant 30 minutes des alumines γ A900, B900 et C900.

La figure V.7 montre l'évolution de la surface spécifique de ces alumines en fonction de la pression de vapeur d'eau lors de la déshydratation de l'alun. L'incertitude déterminée par la mesure de surface spécifique sur plusieurs échantillons est de l'ordre de 0,25 m²/g.

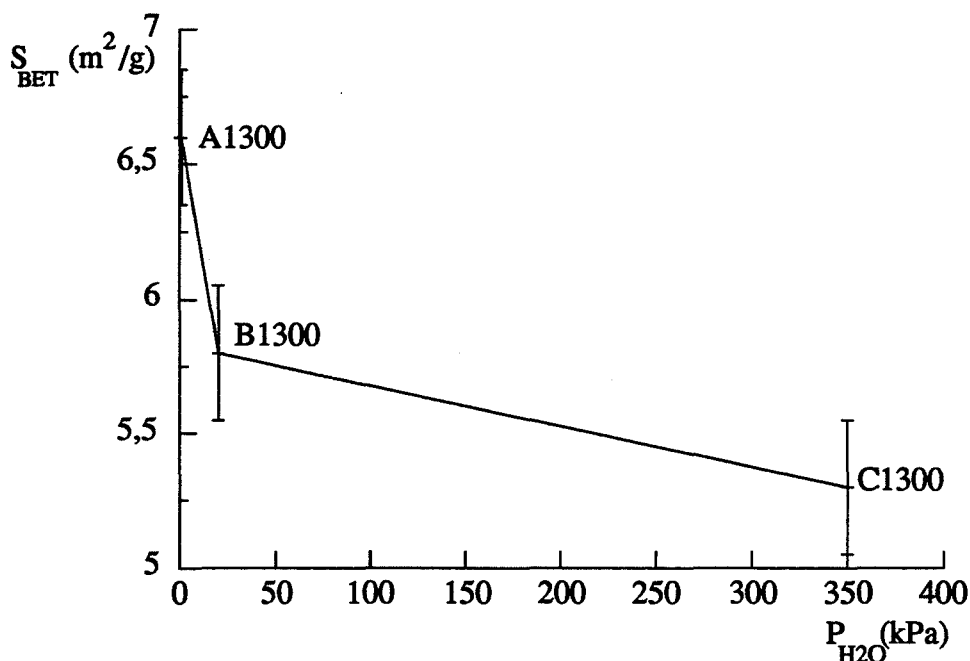


Figure V.7:

Evolution de la surface spécifique des alumines A1300, B1300 et C1300 en fonction de la pression de vapeur d'eau au cours de la déshydratation de l'alun

L'augmentation de la pression de vapeur d'eau lors de la déshydratation de l'alun a pour effet de réduire la surface spécifique des alumines α étudiées. Nous observons cette même évolution (chute de surface spécifique) pour les alumines γ obtenues à 900°C et pour les aluns anhydres.

Il aurait été intéressant de calciner à 1300°C les alumines γ obtenues à 850°C et de suivre l'évolution de leur surface spécifique en fonction de cette même pression de vapeur d'eau afin de connaître le sens de variation de leur surface spécifique (est-elle identique à celle des alumines préparées à 850°C ou à celle des aluns anhydres?) .

III.2. Caractérisation des alumines α

Les alumines A1300, B1300 et C1300 présentent le même diffractogramme des rayons X dont les pics coïncident avec ceux du corindon (fiche ASTM 42-1468).

Les techniques de spectrométrie infra-rouge et de thermoluminescence nous permettent de mieux différencier nos échantillons.

III.2.1. Spectrométrie infra-rouge

Les alumines A 1300, B 1300 et C 1300 se distinguent entre elles par leur spectre infra-rouge (figure V.8.).

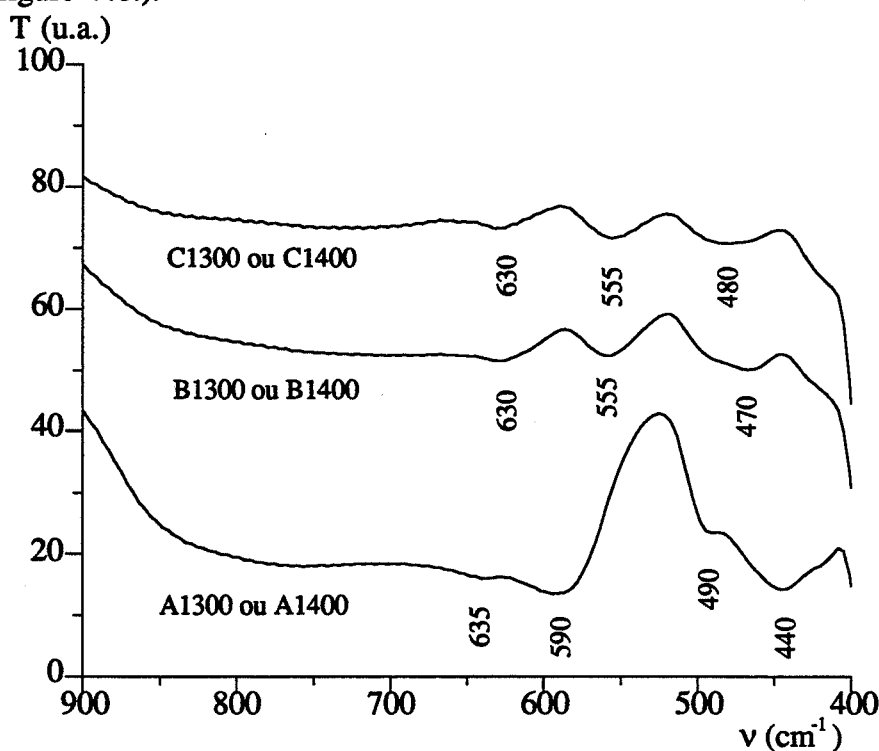


Figure V.8:
Spectres IR des alumines A1300, B1300 et C1300

Nous avons rassemblés dans le tableau V.1 les bandes théoriques et interdites du

corindon ainsi que celles des échantillons d'alumine α de Stegmann (gibbsite et diaspore calcinées à 1200°C pendant 4 heures sous balayage d'azote sec) et de nos alumines A1300, B1300 et C1300.

Bandes de vibration (selon Farmer)	Bandes interdites (selon Barker)	Bandes des échantillons de Stegmann		Bandes de nos échantillons		
		G1200	D1200	A1300	B1300	C1300
E _g 751			870 large			
A _{1g} 645		720 large	740 ep. large			
E _u <u>635</u> (IR)	598 (F)	<u>635</u>	<u>635</u>	<u>635</u>	<u>630</u>	<u>630</u>
A _{2u} <u>583</u> (IR)		<u>590</u>	<u>590</u>	<u>590</u>	X	X
E _g 578						
E _u <u>569</u> (IR)		X	X	X	X	X
		490		490	555	555
		470			480	470
E _g 451	459					
	450	450				
E _u <u>442</u> (IR)	448 (F)	X	<u>445</u>	<u>440</u>	X	X
	439					
E _g 432						
A _{1g} 418						
A _{2u} <u>400</u> (IR)		X	<u>415-395</u>			
E _u <u>385</u> (IR)		<u>384</u>	<u>380-372</u>			
E _g 378						

Tableau V.1. : bandes de vibration (en cm⁻¹) de l'alumine α .

La théorie des groupes prévoit six vibrations actives en infra-rouge dont quatre sont situées au dessus de 400 cm^{-1} à $635\text{ (E}_u)$, $583\text{ (A}_{2u})$, $569\text{ (E}_u)$ et $442\text{ cm}^{-1}\text{ (E}_u)$. Ces quatre vibrations correspondent à des déplacements des ions O^{2-} dans des directions parallèles et perpendiculaires à l'axe C_2 formé par les ions O^{2-} (11). Nous voyons que la théorie ne nous permet pas d'expliquer toutes les bandes observées dans nos produits.

L'alumine A1300 présente trois des quatre bandes théoriques. La bande prévue vers 570 cm^{-1} est absente. L'épaule vers 490 cm^{-1} observé par Stegmann (12) sur l'échantillon G1200 ne correspond ni à une bande théorique ni à une bande interdite.

Les alumines B1300 et C1300 ne présentent qu'une seule des bandes théoriques. Les bandes vers 555 et $470\text{-}480\text{ cm}^{-1}$ ne peuvent être attribuées ni à des bandes théoriques ni à des bandes interdites et sont spécifiques de notre méthode de préparation.

Certains échantillons d'alumine α analysés par Phillippi (13) présentent des spectres voisins de ceux des alumines B1300 et C1300. Cependant ne connaissant pas l'histoire thermique et mécanique de ces poudres il ne peut interpréter leurs spectres.

Selon Barker (14) certaines bandes interdites peuvent être décelées lorsque le réseau de triangle formé par les ions O^{2-} dans la structure de l'alumine α est distordu.

D'après C. Mo et coll. (15) une forte distribution désordonnée des lacunes peut également provoquer l'apparition de certaines bandes interdites.

En conclusion étant donné que toutes les vibrations de l'alumine α situées au dessus de 400 cm^{-1} sont dues à des déplacements des atomes d'oxygène et non des atomes d'aluminium nous sommes amenés à penser que les différences entre les spectres de nos alumines α sont dues à des déformations du réseau des atomes d'oxygène.

Afin de mieux appréhender ces différences, nous avons également caractérisés nos alumines par thermoluminescence.

III.2.2. Thermoluminescence (T.L.)

Les alumines A 1300, B 1300 et C 1300 possèdent une thermoluminescence trop faible probablement en raison d'une granulométrie trop fine ($< 1\ \mu\text{m}$). Nous procédons donc à un recuit sous balayage d'azote à 1400°C pendant 2 heures. Nous vérifions que ces alumines nommées A1400, B1400 et C1400 présentent toujours les mêmes spectres infra-rouge (figure V.8).

III.2.2.1. T.L. basse température

Après irradiation X (45 kV, 2 mA) d'une durée de 10 minutes à la température de -196°C , les échantillons sont ensuite chauffés à $30^\circ\text{C}/\text{min}$ sous vide secondaire jusqu'à 400°C .

La courbe de thermoluminescence de l'alumine A1400 révèle un phénomène de thermoluminescence dix fois plus intense que les 2 autres alumines (B1400 et C1400) (figure V.9).

Les pics situés vers -100 , -40 et 0°C sont désignés par des lettres A, B et B' en thermoluminescence et sont caractéristiques des centres de type F dans l'alumine (16). Le

produit A1400 présentant un pic B' plus intense que celui des produits B1400 et C1400 a donc une concentration en lacunes d'oxygène plus importante.

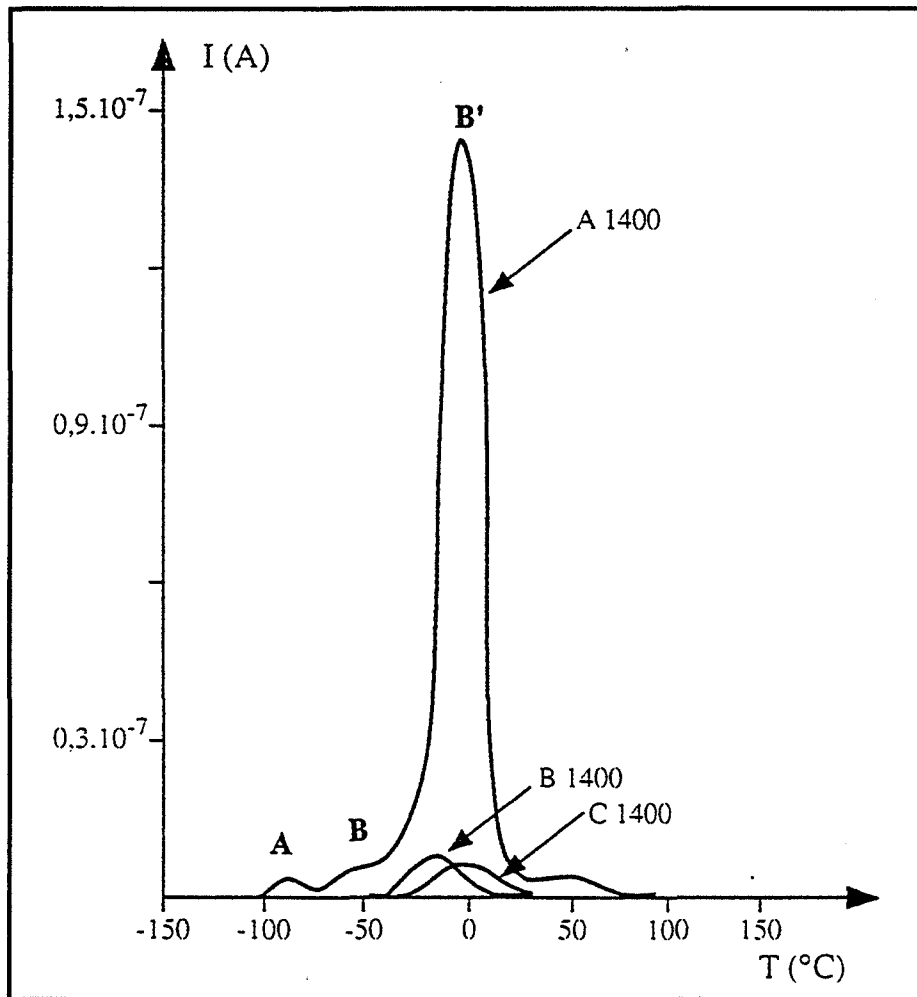


Figure V.9:

T.L. basse température des alumines A1400, B1400 et C1400

III.2.2.2. T.L. haute température

Après irradiation X (45 kV, 2 mA) pendant 2 minutes à température ambiante, les produits sont chauffés sous air à la vitesse de $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 400°C . L'alumine A1400 se distingue à nouveau des deux autres alumines B1400 et C1400 par une courbe de thermoluminescence environ 10 fois plus intense (figure V.10.). Chacune des alumines présente 2 pics vers 150 et 300°C . La nature des défauts responsables de ces pics n'est pas clairement établie.

Ces alumines sont comparées à l'alumine α Desmarquest couramment utilisée en dosimétrie des rayonnements ionisants (l'alumine α présente des pics de T.L. stables au-dessus de 200°C et reproductible d'où son utilisation en dosimétrie). Le pic vers 300°C de l'alumine A 1400 est plus intense que le pic à 240°C de l'alumine Desmarquest. Il est également stable ce qui rend le produit A 1400 intéressant pour la dosimétrie.

L'alumine Desmarquest se caractérise par des pics de thermoluminescence différents des alumines A 1400, B 1400 et C 1400. Ceci provient du fait que ces alumines ne présentent pas les mêmes défauts (l'alumine Desmarquest n'est pas une alumine ultra pure)

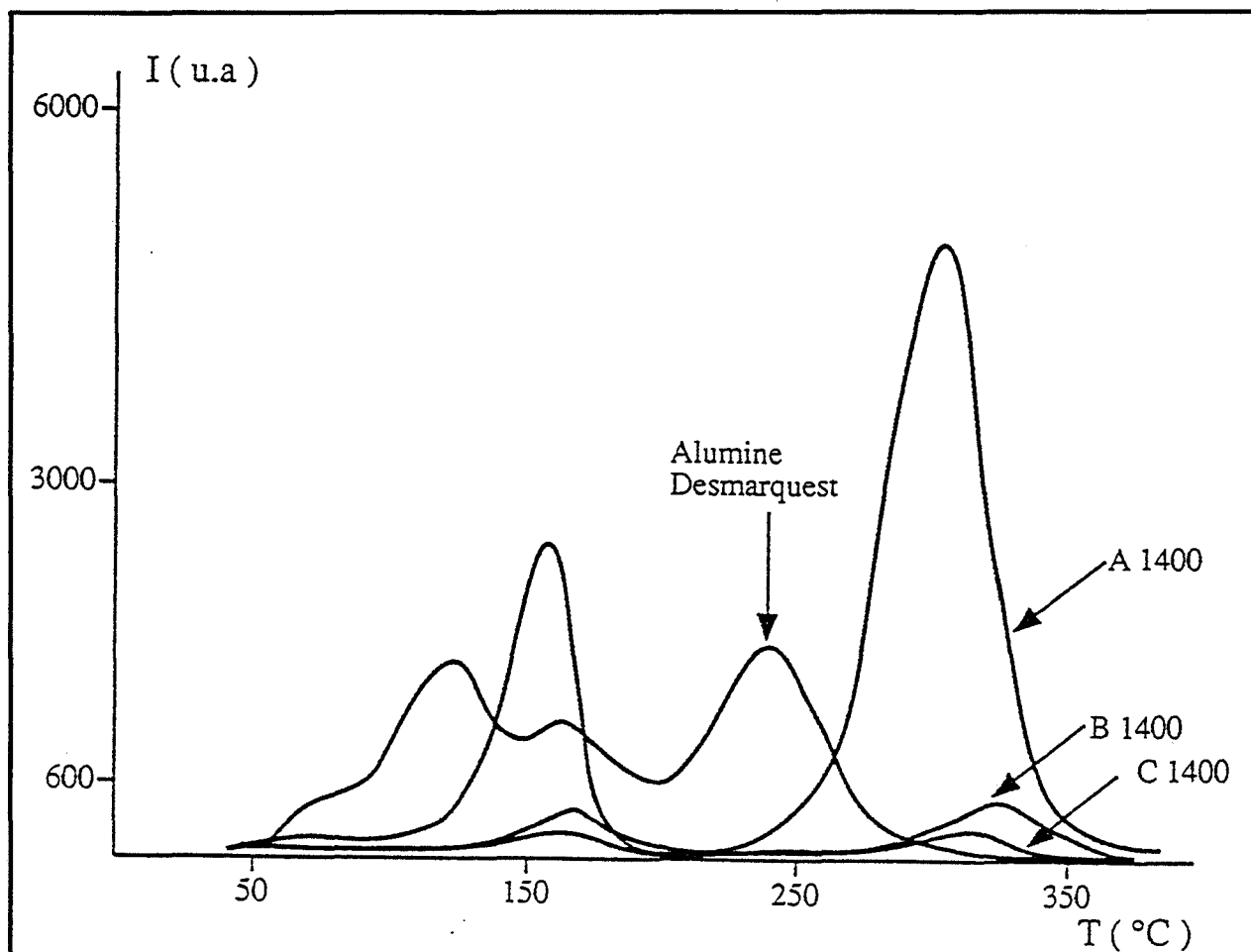


Figure V.10:

T.L. haute température des alumines A1400, B1400, C1400 et Desmarquest

III.3. Analyse des résultats et discussion

Nous venons de montrer que les conditions de déshydratation avaient une influence sur certaines propriétés des alumines α (thermoluminescence et spectrométrie d'absorption infra-rouge). Le mode de calcination des aluns anhydres A, B et C en alumine α étant le même (balayage d'azote) les différences de comportement des alumines α sont à rechercher dans les modifications apportées par le mode de déshydratation.

L'alumine A 1400 est obtenue à partir d'alun déshydraté sous "vide" (réalisé par une pompe à membrane). Le "vide" peut avoir deux effets :

- Par son aspect réducteur il peut créer des lacunes d'oxygène dans les aluns anhydres. Ces défauts engendrés au cours de la déshydratation seraient "conservés" au cours de la décomposition et seraient responsables de la forte thermoluminescence basse et/ou haute température du produit A 1400.

- En diminuant la pression de vapeur d'eau il peut permettre la conservation de certains défauts intrinsèques créés au cours de la déshydratation qui sous l'action de forte pression de vapeur d'eau disparaîtraient. En effet dans certains systèmes, la présence de vapeur d'eau au cours d'une déshydratation peut influencer sur certains défauts intrinsèques du produit en augmentant leur mobilité. Ces défauts de types lacunaires peuvent se regrouper en surface et disparaître sous l'action conjuguée de la température et de la vapeur d'eau (17). La "conservation" de ces défauts intrinsèques pourrait être responsable de la forte T.L. basse et/ou haute température de l'alumine A1400.

Le signal de thermoluminescence haute température d'une alumine α obtenue par calcination de l'alun hydraté à 1300°C pendant 2 heures sous hydrogène n'est pas augmenté mais au contraire fortement diminué par rapport à celui d'une alumine α préparée dans les mêmes conditions sous oxygène (ces résultats sont en accord avec ceux de Hugo (18)). Il serait intéressant d'enregistrer la T.L. basse température de ces aluminés. Dans ces conditions nous nous attendons à des différences de thermoluminescence étant donné que cette technique met en évidence les lacunes d'oxygène.

En spectrométrie IR les aluminés α préparés sous hydrogène et sous oxygène ne présentent aucunes différences (figure V.11) et sont semblables à l'alumine A1400. Il n'existe donc pas de corrélation directe entre la T.L. haute température et la spectrométrie IR des aluminés α .

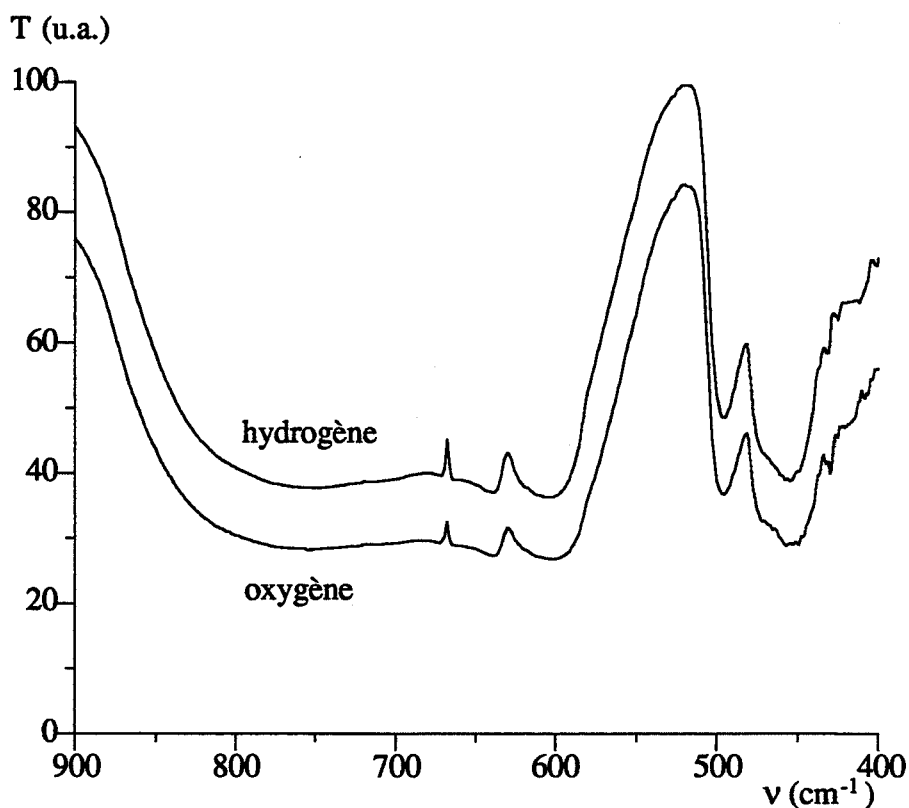


Figure V.11:

Spectres infra-rouge de l'alumine préparée sous hydrogène et de celle obtenue sous oxygène

En conclusion nous dirons que l'alumine A1400 se distingue des autres alumines par une concentration en lacunes d'oxygène plus élevée responsable de sa thermoluminescence basse température. Les défauts responsables de la T.L. haute température des alumines α doivent être déterminés. Nous savons en tout cas que la calcination sous hydrogène n'est pas favorable à la formation de ces défauts.

IV. Conclusion et perspectives

Le mode de déshydratation a une influence sur le comportement thermique des alumines γ : l'augmentation de la pression de vapeur d'eau lors de la déshydratation semble déstabiliser l'alumine γ (température de précipitation de la phase α abaissée, chute de surface spécifique plus rapide). Les conditions de déshydratation influent également sur les propriétés des alumines α . Les résultats de thermoluminescence indiquent que c'est l'alumine α provenant d'un alun déshydraté sous "vide" qui possède la plus forte concentration en défauts responsable de sa forte thermoluminescence. L'interprétation des spectres d'absorption infra-rouge des alumines α nécessite une étude plus approfondie.

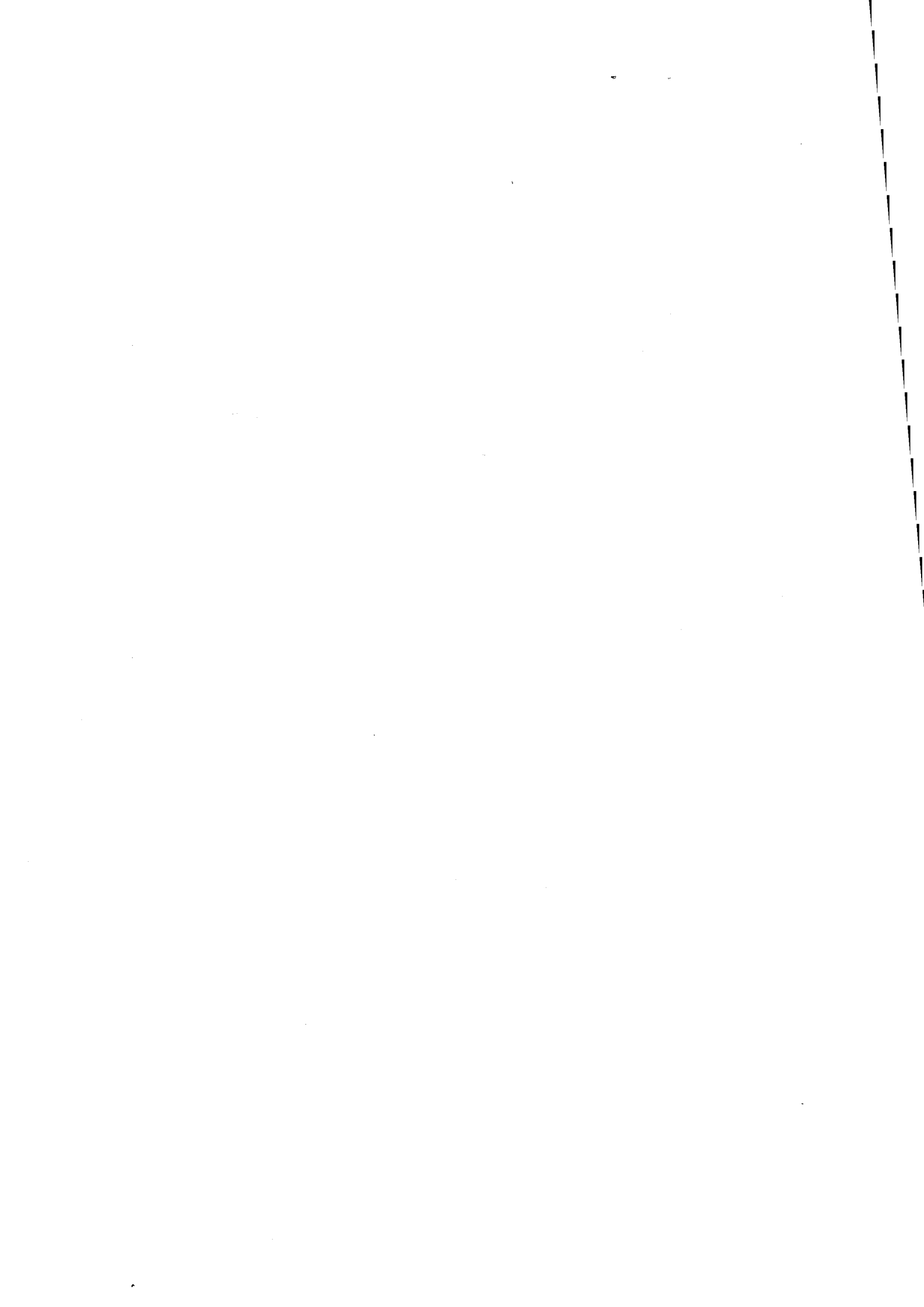
En vue d'une application en dosimétrie, les expériences de thermoluminescence sur les alumines A 1400 sont prometteuses. La nature et la concentration des défauts intrinsèques des aluns anhydres, des alumines γ et α restent à préciser.

L'augmentation de la pression de vapeur d'eau lors de la déshydratation semble également avoir pour effet d'abaisser la surface spécifique des alumines α .

Bibliographie

- (1) F.W. Dynys et J.W. Halloran
J. Am. Ceram. Soc. (1981), 64(4), C62-C63
- (2) C. Perrot
DEA E.N.S.M. Saint - Etienne (1989)
- (3) P. Burtin
Thèse E.N.S.M. Saint - Etienne (1985)
- (4) M. Dautat
Thèse E.N.S.M. Saint - Etienne (1992)
- (5) C.Otero Arean et E.Escalona Platero
Adsorption Science & Technology (1984), 1, 159 - 167
- (6) B.I. Bogdanov, I. Chomakov, Y. Iliev, P. Tanev
J. Am. Ceram. Soc. (1986), 69(8), C179 - C181
- (7) K.J. Morrissey, K.K. Czanderna, C.B. Carter et R.P. Merrill
J. Am. Ceram. Soc. (1984), 67(5), C88 - C90

- (8) J.L. Henry et H.L. Kelly
J. Am. Ceram. Soc. (1965), 48(4) , 217-218
- (9) Y. Sayadi
Thèse Toulouse (1988)
- (10) M.F. Alessandri - Fraccaro
Thèse Toulouse (1989)
- (11) "The infrared spectra of minerals"
Edited by V.C. Farmer
Mineralogical Society 41 Queen's Gate London (1974), chapitre 10, 185-189
- (12) M.C. Stegmann, D. Vivien et C.Mazières
Journal de Chimie-Physique (1974), 71(5), 761
- (13) C.M.Phillippi
Develop. in Appl.Spectros. (1970) 7B, 23-33
- (14) A.S. Barker
Jr. Phys. Rev. (1963), 132, 1474
- (15) C. Mo, Z. Yuan, L. Zhang et C. Xie
Nanostructured Materials (1993), 2, 47-54
- (16) D. Daviller
Thèse E.N.S.M. Saint - Etienne (1990)
- (17) M. Triollier et B. Guilhot
Cement and concrete research (1973) 3, 227
- (18) J.F. Hugo
Thèse E.N.S.M. Saint - Etienne (1982)



Conclusion Générale

De l'étude de la déshydratation de l'alun d'ammonium nous retiendrons les résultats suivants:

- lors de la déshydratation de l'alun d'ammonium hydraté sous de "faibles" pressions d'argon statique se forme un composé amorphe par D.R.X. (désigné par amorphe "faible" pression). Cet amorphe est une solution solide d'alun d'ammonium anhydre et d'eau en équilibre avec la vapeur d'eau

- lors de la déshydratation de l'alun d'ammonium hydraté sous de "fortes" pressions d'argon statique se forme également un composé amorphe. Ce composé est soit une solution solide du même type que ci-dessus plus riche en eau qui serait en équilibre avec l'eau liquide soit une solution fondue d'alun d'ammonium anhydre et d'eau. Cet amorphe diffère de l'amorphe "faible" pression par sa composition, sa texture et sa température de cristallisation. C'est pour cette raison que nous le désignons amorphe "forte" pression.

- la formation de l'amorphe "forte" pression est reliée à l'existence d'une pression critique de vapeur d'eau P_c à l'interface réactionnel. Cette pression critique est la pression de vapeur d'eau à laquelle apparaît l'eau liquide ou l'alun fondu.

- l'augmentation de la pression d'argon, de l'épaisseur de la couche de solide ou de la vitesse de déshydratation entraîne un accroissement du gradient de pression de vapeur d'eau au sein de l'échantillon. Ainsi à l'interface réactionnel la pression de vapeur d'eau critique P_c est plus rapidement atteinte et par conséquent la formation de l'amorphe "forte" pression est favorisée.

Pour aller plus loin dans l'étude de la déshydratation de l'alun d'ammonium il faudrait concevoir un montage permettant de suivre la déshydratation sous de fortes pressions de vapeur d'eau pure afin d'établir le diagramme d'équilibre $P_{H_2O} - T$ de l'alun d'ammonium et éventuellement de conclure sur l'origine de l'état "liquide": eau de déshydratation ou alun fondu.

La décomposition globale de l'alun d'ammonium en alumine est fortement influencée par l'environnement gazeux:

- la pression d'argon statique gêne la diffusion des gaz de décomposition: l'augmentation de cette pression provoque le décalage vers les hautes températures des étapes de décomposition de l'alun d'ammonium en alumine γ

- la décomposition sous vide dynamique varie en fonction de la pression résiduelle d'air. Une étude plus poussée de l'influence de la pression résiduelle d'air sur la décomposition sous vide dynamique de l'alun en dessous de 500°C et sur la formation possible des amorphes X et Y dont la composition n'a pu être déterminée, doit être envisagée pour valider le schéma de décomposition proposé et préciser le rôle de la pression résiduelle d'air.

- la décomposition de l'alun d'ammonium hydraté en alumine α (suivie par A.T.D.) n'est pas influencée par la nature du gaz de balayage (oxygène, azote, air).

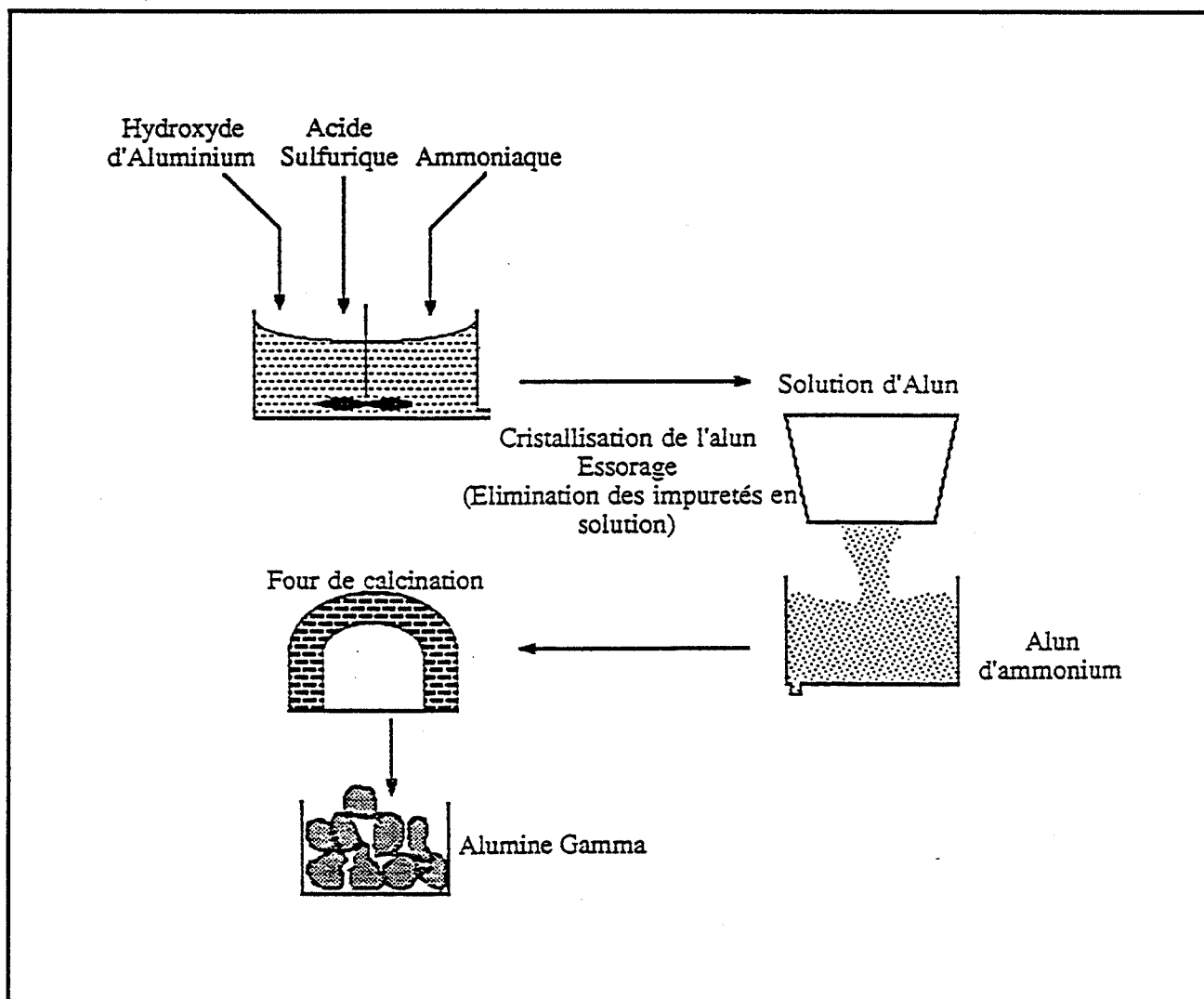
Le mode de déshydratation de l'alun d'ammonium a une influence sur certaines propriétés des alumines α . L'abaissement de la pression de vapeur d'eau lors de la déshydratation entraîne un décalage de la température de transformation de l'alumine γ en alumine α vers les hautes températures et une augmentation de la surface spécifique des alumines α résultantes.

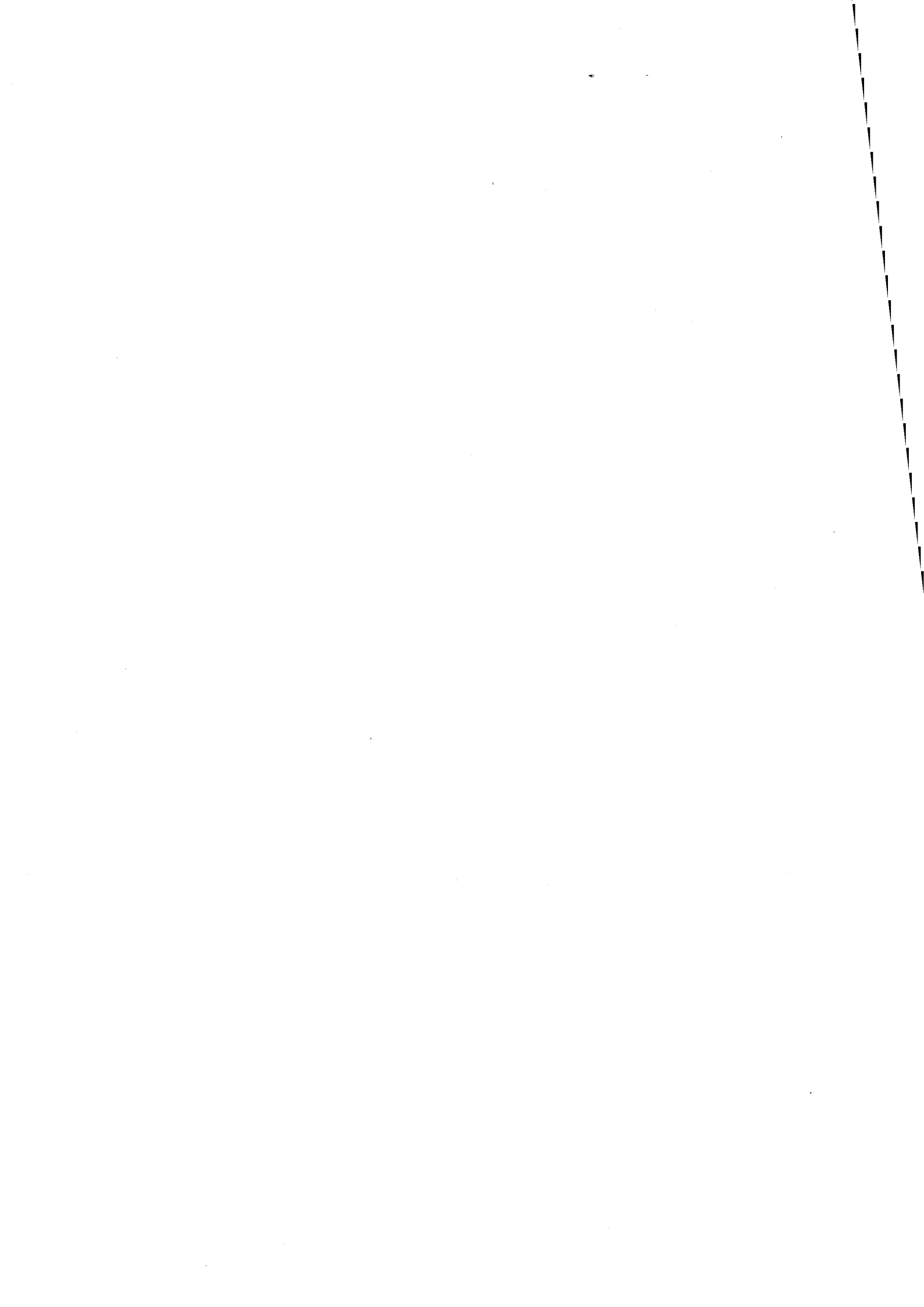
Mais surtout la déshydratation sous "vide" favoriserait l'obtention d'une alumine α possédant une forte thermoluminescence (intérêt pour son application en dosimétrie des rayonnements ionisants). La compréhension du rôle des conditions de déshydratation sur la concentration en défauts des alumines α résultantes reste à approfondir.

L'augmentation de la pression de vapeur d'eau lors de la déshydratation de l'alun peut permettre la "disparition" de certains défauts ce qui entrainerait au niveau de l'alumine α une concentration plus faible en défauts responsables de la thermoluminescence haute température.

ANNEXE 1

Schéma du procédé "alun" (selon CRICERAM)





ANNEXE 2

Impuretés de l'hydrate d'alumine Bayer, de l'alun d'ammonium et de différentes aluminés α commerciales

Impuretés (en ppm) de l'hydrate Bayer et de l'alun d'ammonium:

Produit	Ca	Cr	Fe	Mg	Mn	Na	Si	Ti	K	Ga
Hydrate Bayer	50	3	120	3	2	1000	60	10	N.S.	N.S.
Alun d'ammonium* (Criceram)	10	1	15	3	1	100	30	5	N.S.	N.S.
Alun d'ammonium** (Baikowski)	< 1	N.S.	3	N.S.	N.S.	10	N.S.	N.S.	25-100	10

Impuretés (en ppm) de différentes aluminés:

Produit	Ca	Fe	Na	Si	Ti	K
EXAL α * (Criceram)	< 10	20	< 100	50	< 10	N.S.
AS 1**	10	15	40	60	N.S.	60
AS 2**	5	10	20	45	N.S.	50
AS 3** (Baikowski)	2	5	5	40	N.S.	30

N.S.: Non Signalé

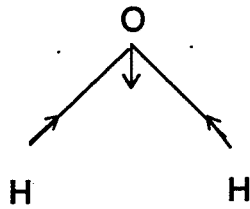
Références

* R. Barral, M. Titeux
Indus. Ceram. (1985), 790 (1), 49-50

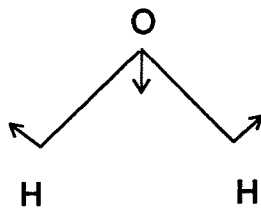
** Communiqué par J. Sappei (Société Baikowski).

ANNEXE 3

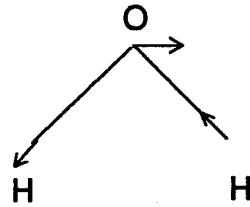
Modes de vibration de la molécule d'eau et de l'ion sulfate



ν_1



ν_2

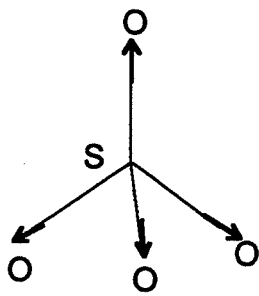


ν_3

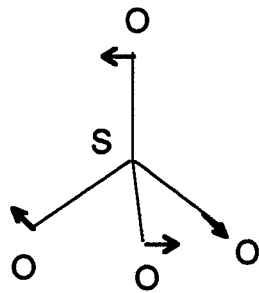
Vapeur d'eau: 3656.7 cm^{-1}

1594.6 cm^{-1}

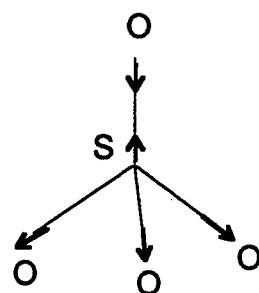
3755.8 cm^{-1}



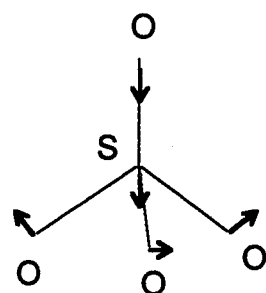
ν_1



ν_2



ν_3



ν_4

Sulfate isolé: 981 cm^{-1}

451 cm^{-1}

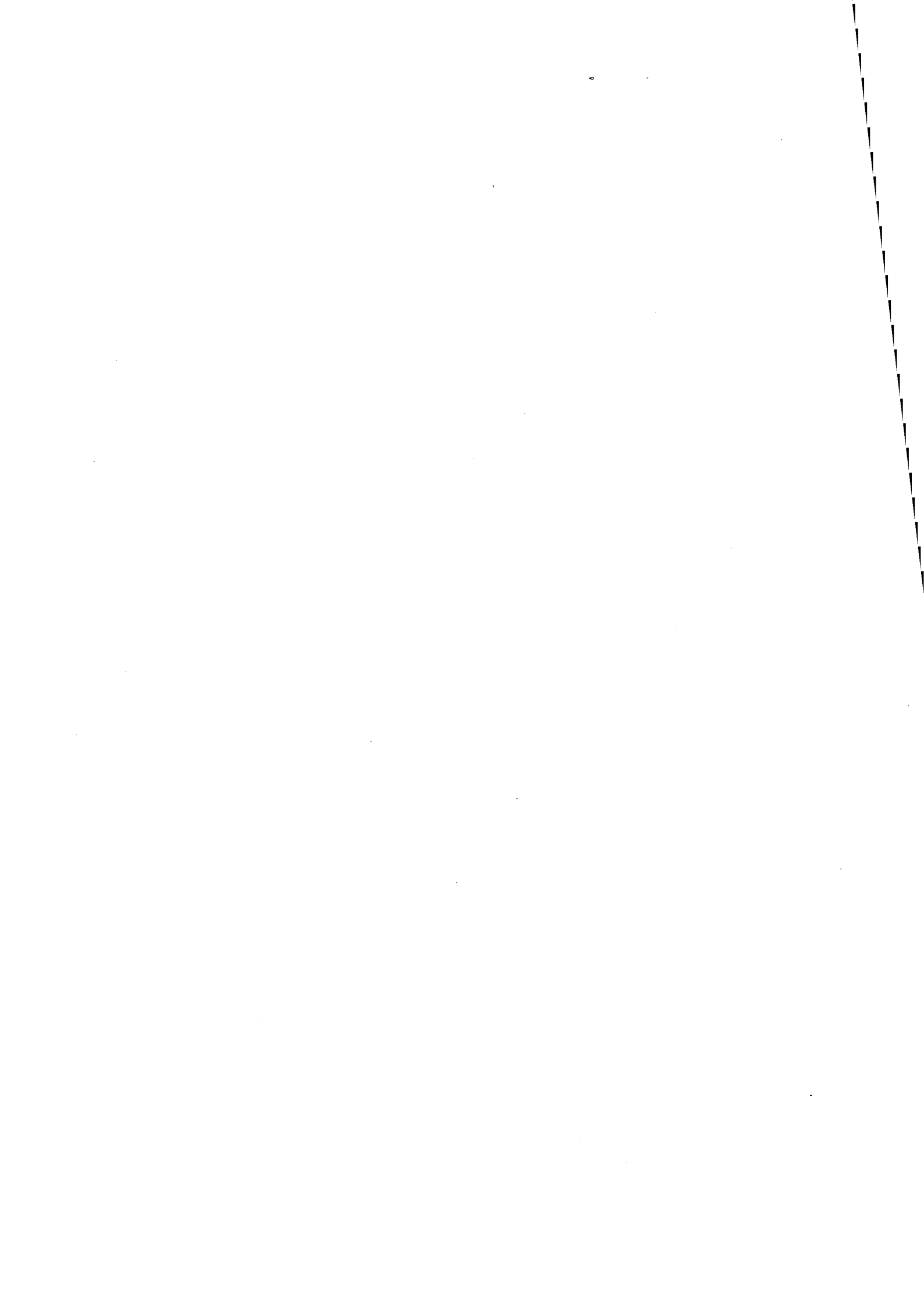
1104 cm^{-1}

613 cm^{-1}

Références:

"The structure and properties of water"
D.Eisenberg et W.Kauzmann Oxford University Press (1969)

"Molecular spectra and molecular structure (II)"
G.Herzberg D.Van Nostrand Company Inc. (1945), II, 100 et 167



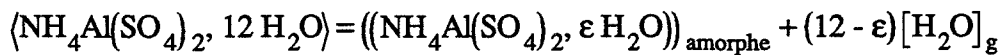
ANNEXE 4

Expression du gradient de pression de gaz en isotherme à la température T à un instant t en fonction de la vitesse de réaction à cet instant

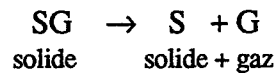
Dans cette annexe, nous chercherons à exprimer l'ordre de grandeur du gradient de pression de vapeur d'eau ΔP entre l'interface réactionnel et l'extérieur du lit de poudre, en supposant un régime de diffusion pure à l'état stationnaire, à l'intérieur des grains et entre les grains. On supposera que le coefficient de diffusion moléculaire de l'eau dans la phase gazeuse ne dépend pas de la position dans le lit de poudre, ce qui est une approximation (on verra que les résultats du calcul conduisent à un gradient de pression physique entre le coeur des grains et l'extérieur du lit de poudre).

1. Cas de la diffusion intragranulaire

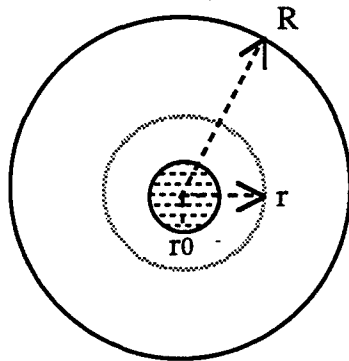
Soit la réaction de déshydratation de l'alun :



qui est une réaction du type :



On va supposer que la réaction ne peut se produire qu'en contact avec l'atmosphère gazeuse. L'interface réactionnel se déplace depuis la surface externe du grain vers l'intérieur en laissant derrière lui une "couche de cendre" poreuse.



R: rayon d'un grain d'alun

r: position quelconque à l'intérieur d'un grain

r_0: position de l'interface réactionnel

A l'instant t , l'interface est en r_0 . On suppose que le déplacement de l'interface est suffisamment lent pour qu'à tout instant un régime de diffusion stationnaire ait le temps de s'établir dans la couche de cendre. Dans cette hypothèse, un bilan sur une couche dr donne :

$$J(r) \cdot 4\pi r^2 = J(r + dr) \cdot 4\pi (r + dr)^2$$

ou encore :

$$J(r) \cdot r^2 = \text{cte} \tag{1}$$

En l'occurrence :

$$J(r) \cdot r^2 = J(r_0) \cdot r_0^2 = v_s \cdot r_0^2 \tag{2}$$

v_s : vitesse spécifique par unité de surface réactionnelle.

Soit v la vitesse exprimée en perte de masse relative par unité de temps (gramme de gaz/gramme de solide) :

$$v_s = \frac{v}{N \cdot 4\pi r_0^2 M_G}$$

M_G : masse molaire du gaz

N : nombre de grains/gramme de solide

$$v_s = \frac{\rho v R^3}{3 M_G r_0^2} \tag{3}$$

avec ρ : masse volumique du solide initial.

En exprimant le flux de diffusion en r , on obtient :

$$-D \frac{dC}{dr} = v_s \frac{r_0^2}{r^2}$$

$$\frac{dC}{dr} = -\frac{v_s r_0^2}{D r^2}$$

D supposé constant

$$dC = -\frac{v_s r_0^2}{D r^2} dr$$

En intégrant entre r et R :

$$C(r) - C(R) = \frac{v_s}{D} r_0^2 \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right)$$

Soit encore pour $r = r_0$, et en remplaçant les concentrations par des pressions partielles, l'écart de pression entre r_0 et R est :

$$\Delta P = \frac{\mathcal{R} T v_s}{D} r_0 \left(1 - \frac{r_0}{R} \right)$$

Soit avec (3) :

$$\Delta P = \frac{\mathcal{R} T \rho v}{3 M_G D} r_0 \left(1 - \frac{r_0}{R} \right) \cdot \frac{R^3}{r_0^2}$$

Le gradient de pression à l'instant t entre l'interface réactionnel (r_0) et la surface du grain (R) est :

$$\Delta P = \frac{\mathcal{R} T \rho v}{3 M_G D} R^2 \left(\frac{R}{r_0} - 1 \right)$$

Notons que le gradient de pression de vapeur d'eau intragranulaire dépend du rayon R du grain d'alun.

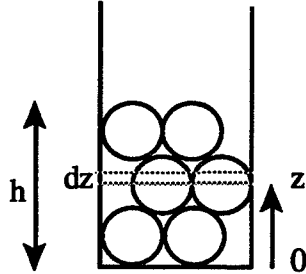
A tout instant, on peut déterminer la vitesse de réaction v et le degré d'avancement τ donc la position de l'interface réactionnel r_0 : $(1 - \tau = r_0^3/R^3)$.

Le coefficient de diffusion D se calcule à partir du coefficient de diffusion moléculaire de l'eau dans l'argon (D_{mol}), du coefficient de diffusion de Knudsen de l'eau à travers les pores (D_{Knu}), de la porosité (ϕ) et de la tortuosité (τ) dans la couche de cendre.

$$D = \frac{\phi}{\tau} \left(\frac{1}{D_{\text{mol}}} + \frac{1}{D_{\text{Knu}}} \right)^{-1}$$

2 Cas de la diffusion intergranulaire

Bilan à l'état stationnaire dans une couche d'épaisseur dz :



$$J(z) - J(z+dz) + S_v \cdot J_s \cdot dz = 0$$

où S_v est la surface externe par unité de volume des grains et J_s est le flux à la surface externe des grains (idem pour chaque grain)

$$dJ = S_v J_s dz$$

En intégrant entre z et 0 et en supposant S_v et J_s constant

$$J(z) = S_v J_s z$$

ce qui revient à écrire:

$$-D_e \frac{dC}{dz} = S_v J_s z$$

(D_e = coefficient de diffusion à l'extérieur des grains)

soit en intégrant entre z et 0 et en supposant D_e constant:

$$\Delta C = \frac{S_v J_s}{2D_e} z^2$$

Le gradient de pression de vapeur d'eau entre z et 0 est:

$$\Delta P = \frac{\mathcal{R} T S_v J_s}{2D_e} z^2$$

A partir de (2) et (3):

$$J_s = J(r=R) = v_s \frac{r_0^2}{R^2} = \frac{\rho v}{3M_G} R$$

(J_s : flux sortant d'un grain)

$$S_v = \frac{3(1-\phi_e)}{R}$$

(S_v : surface externe par unité de volume pour un empilement de sphère de porosité externe ϕ_e)

Finalement le gradient de pression de vapeur d'eau ΔP pour une épaisseur z de grains d'alun et pour une isotherme T s'écrit:

$$\Delta P = \frac{\mathcal{R}T(1-\phi_e)\rho v}{2M_G D_e} z^2$$

Notons que le gradient de pression de vapeur d'eau intergranulaire dépend de la vitesse de déshydratation v et de l'épaisseur de la couche de produit z , mais pas de la taille des grains.

Le coefficient de diffusion intragranulaire D_e peut s'approximer par la formule:

$$D_e = \frac{\phi_e}{\tau} D_{\text{mol}}$$

(on peut négliger la diffusion de Knudsen car la taille des pores intergranulaires est de l'ordre du mm dans notre cas).

Application numérique:

$$T = 373 \text{ K} \quad R = 1 \text{ mm} \quad \rho = 1,64 \text{ g/cm}^3 \quad M_G = 18 \text{ g/mole}$$

$$\phi_e = 0,4 \quad \tau = \pi/2 \quad z = 5 \text{ mm} \quad v = 10^{-3} \text{ g/g.s}$$

$$D_{\text{mol}} = 3,73/P \text{ avec } P \text{ en Pascal}$$

$$\text{Pour: } P_{Ar} = 3990 \text{ Pa (30 torr)} \quad \Delta P = 9000 \text{ Pa (70 torr)}$$

$$P_{Ar} = 21300 \text{ Pa (160 torr)} \quad \Delta P = 47500 \text{ Pa (360 torr)}$$

référence:

" The role of diffusion in catalysis"

C.N. Satterfield et T.K. Sherwood Addison Wesley Publishing Company Inc .
(1963)

Nom : Francis MAUSS

Titre : ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'ALUN
D'AMMONIUM

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clés : Alun d'ammonium
Oxyde d'aluminium
Alumine
Alumine alpha
Surface spécifique
Thermoluminescence
Décomposition thermique

Résumé :

La décomposition thermique de l'alun d'ammonium permet d'obtenir des alumines alpha de haute pureté.

Cette décomposition se déroule en plusieurs étapes:

- déshydratation de l'alun d'ammonium hydraté en alun anhydre
- décomposition de cet alun anhydre en sulfate d'aluminium
- transformation du sulfate d'aluminium en alumine de transition
- précipitation de la phase alpha de l'alumine

Ces étapes dépendent fortement de l'environnement gazeux.

En particulier la déshydratation de l'alun est influencée par la pression physique dont le rôle est de modifier la diffusion de la vapeur d'eau au sein de l'échantillon. Au cours de la déshydratation, il se forme, selon la pression de vapeur d'eau créée à l'interface réactionnel, deux types d'alun partiellement déshydraté amorphe qui se différencient par leur texture et leur composition.

Les conditions de déshydratation jouent un rôle important sur certaines propriétés physico-chimiques des alumines résultantes en modifiant probablement leur concentration en défauts ponctuels ce qui entraîne des conséquences au niveau de leur surface spécifique, leur température de transformation gamma-alpha et leur thermoluminescence.

Aspect théorique: décomposition des solides, thermodynamique des réactions chimique, diffusion de gaz à travers un solide, texture et structure des solides

Aspect pratique: obtention d'alumine de très haute pureté présentant des propriétés thermoluminescentes intéressantes