

Etude des propriétés physico-chimiques de suspensions de boehmite. Application aux supports catalytiques Charlotte Gallois

▶ To cite this version:

Charlotte Gallois. Etude des propriétés physico-chimiques de suspensions de boehmite. Application aux supports catalytiques. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT: 2016PA066553. tel-01529189

HAL Id: tel-01529189 https://theses.hal.science/tel-01529189

Submitted on 30 May 2017

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.





Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 388

Laboratoire Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux (PHENIX) IFP Energies nouvelles / Département Physico-chimie des matériaux et fluides complexes

Etude des propriétés physico-chimiques de suspensions de **boehmite**

Application aux supports catalytiques

Par Charlotte Gallois

Thèse de doctorat de Physico-chimie

Dirigée par Pierre Levitz

Présentée et soutenue publiquement le 17 Novembre 2016

Devant un jury composé de :

Mme Corinne CHANÉAC	Professeur UPMC	Présidente
Mme Martine MEIRELES	Directeur de recherche CNRS	Rapporteur
M. Olivier DIAT	Chercheur CEA	Rapporteur
M. Loïc BARRÉ	Ingénieur de recherche IFPEN	Examinateur
M. Henri VAN DAMME	Directeur de recherche CNRS	Examinateur
M. Pierre LEVITZ	Directeur de recherche CNRS	Directeur de thèse
M. Eric LÉCOLIER	Ingénieur de recherche IFPEN	Promoteur de thèse



RESUME

La poudre de boehmite, précurseur de l'alumine utilisée pour la production de supports catalytiques variés, est produite suite à une étape de séchage par atomisation. Cet oxyhydroxyde d'aluminium est composé de particules anisotropes chargées. Ces dernières années, il a été ont montré que les propriétés physico-chimiques des suspensions avaient une influence sur les caractéristiques des poudres. La morphologie des grains (sphère creuse, tore...) ainsi que les propriétés des poudres (dispersibilité, résistance mécanique...) peuvent être modifiées en jouant sur les caractéristiques des suspensions.

Ce travail de thèse porte sur la compréhension des liens entre les propriétés physicochimiques et rhéologiques de suspensions de deux boehmites industrielles et les propriétés des grains obtenus après séchage. Dans une première partie, nous avons caractérisé les particules en suspension de ces deux boehmites grâce à une approche multi-technique (SAXS, DLS, MET). Une étude rhéologique des suspensions obtenues par stress osmotique a ensuite permis de construire précisément le diagramme de phase de ces deux boehmites dans le plan force ionique – fraction volumique. La diffusion des rayons X aux petits angles et la diffusion dynamique de la lumière ont été utilisées pour déterminer l'organisation structurale des suspensions. Enfin, des expériences de séchage suivies optiquement et par micro-tomographie X ont été réalisées sur des suspensions de boehmite afin d'étudier l'impact de la concentration et de la force ionique sur l'évolution de la goutte au cours du séchage.

ABSTRACT

In the catalyst supports industry, one important step of alumina powder production is the spray-drying of boehmite suspensions. This aluminium oxyhydroxyde is often used as precursor for various types of alumina catalyst supports. Boehmite is composed of anisotropic particles bearing an electric charge. In the past decade, it has been shown that the properties of the dry powder depend not only on the drying conditions but on physico-chemical properties of the sprayed suspensions. For instance, different grains morphologies (doughnutshaped grains, hollow spheres,...) as well as various dry grains properties (textural properties, mechanical resistance,...) may be obtained by tuning the physico-chemical properties of the suspension.

This study focuses on the understanding of the links between the physico-chemical properties of suspensions of two industrial boehmites and the characteristics of the final dry grain. Since these two boehmites were not well-known, the first step of the study was to characterize boehmite particles present in suspension thanks to a multi-technical approach. A rheological study was performed on boehmite suspensions obtained thanks to osmotic stress to build precisely the phase diagrams of the both boehmites according to the system of ionic strength *vs.* volume fraction. Small angle X ray scattering and dynamic light scattering were used to investigate the existence of an orientational order of boehmite particles in suspension. Finally, drying experiments of boehmite suspensions were conducted on an optical set-up and on fast X ray micro-tomography, to examine the impact of both concentration and ionic strength on the evolution of the droplet during drying.

REMERCIEMENTS

J'ai passé ces trois dernières années au département Physico-Chimie des Matériaux et Fluides Complexes de la direction Chimie et Physico-chimie d'IFPEN, sur le site de Rueil-Malmaison. C'est pour cela que je tiens à remercier chaleureusement Véronique Ruffier-Meray et Véronique Henriot, qui m'ont accueillie dans leur locaux, faisant en sorte que tout se passe pour le mieux et facilitant mes travaux de recherche.

Je voudrais également remercier Pierre Levitz, directeur du Laboratoire PHENIX de l'UPMC, mais surtout mon directeur de thèse. Merci de nous avoir accordé des journées entières pour parler de sciences et de mon avancement, alors que, du temps, je sais que vous en aviez peu. Vos conseils et vos connaissances quasi-encyclopédiques m'ont été précieux pour mener à bien ce projet de thèse. J'en profite pour remercier Corinne Chanéac d'avoir présidé mon jury de thèse, Olivier Diat et Martine Meireles d'avoir rapporté consciencieusement mon travail de recherche. Je remercie également Henri Van Damme d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse et de son intérêt pour mon sujet.

A mon promoteur, Eric Lécolier, j'adresse bien plus que des remerciements, aussi bien pour avoir suivi au jour le jour mes avancées expérimentales et scientifiques, pour son enthousiasme et ses conseils, que pour son soutien indéfectible dans les bons comme les mauvais moments que j'ai traversés. Merci d'avoir été présent à tous moments, même pendant tes vacances, et je suis désolée d'avoir remplacé la saga d'HP, sur ta table de chevet, par les différents chapitres de mon manuscrit.

Je voudrais également remercier Didier Frot, Loïc Barré et Elisabeth Rosenberg pour leur investissement et leur intérêt pour ma thèse. J'ai beaucoup appris de nos longues discussions sur le séchage de gouttes et les techniques de diffusion, mais aussi sur ce que peut réserver le monde après la thèse. Je souhaiterais en profiter pour remercier Anne Bonnin, du PSI, pour sa collaboration importante pendant, et à la suite, de mon run de 24 heures sur la ligne TOMCAT. Je remercie également Jalel M'Hamdi, Marie-Claude Lynch et Fanny Lutz pour leur aide sur les analyses de diffusion de mes échantillons et le traitement de celles-ci ainsi que pour leur gentillesse et leur disponibilité.

Pour rester dans la technique, je voudrais également remercier Anne-Sophie Gay, et plus particulièrement Florent Moreau et Véronique Lefèbvre, mais aussi Benoit Maxit de Cordouan Technologies, pour le temps qu'ils ont passé à traquer avec moi, et pour moi, la particule isolée et bien contrastée de boehmite afin de pouvoir l'observer sous toutes ses coutures : mission accomplie !

Je voudrais à présent remercier toutes les personnes avec qui j'ai interagi de près ou de loin au cours de ces trois dernières années, notamment Loïc Rouleau et Benjamin Herzhaft qui m'ont encadrée à mes débuts avant de se lancer dans des projets n'ayant plus de rapport avec la boehmite, ainsi que toutes les personnes du département R071 pour m'avoir si bien accueillie. Je voudrais, en particulier, remercier Nathalie et Anne, qui m'ont été d'une aide précieuse pour la construction du diagramme de phase de la SB3. Je n'oublie pas non plus les joyeux lurons, Antoine, Corinne, Bruno, Chloé, Xavier, Sylvain, Christophe, Karine et Philippe, avec qui j'ai partagé un certain nombre de thés et de cafés à la pause de 8h20, ni Hafssa et Fabiola avec qui j'ai beaucoup papoté dans les couloirs. Je voudrais en profiter pour exprimer toute ma gratitude à ceux qui m'ont soutenue et rendu le sourire après que j'ai fait un choix personnel difficile.

Une mention spéciale aux doctorants et post-doctorants de Rueil et de Solaize, avec qui j'ai passé des moments formidables, aussi bien en formation qu'en soirée ou en voyage, et dont je ne citerai que quelques noms : à Svetan, Aurélie, Julia, Nadia et Nicolas qui ont embarqué avec moi dans le wagon des « montagnes russes » que représente parfois la thèse, à mes ainés, Claire, Vincent et Marine, qui m'ont bien rassurée, à mes cobureautes successives, Estelle, Marie, Estelle, mais aussi Julie, qui vient de prendre ma place dans le bureau au Gwenn ha Du, qui m'ont suportée plus que tous les autres et avec qui j'ai partagé joies, peines et verres de vin. Et, chose promise, chose due : merci Estelle pour cette macro Excel qui m'a permis d'économiser tant de temps.

J'en arrive à ma famille et aux amis de plus longue date. Je dois beaucoup à mes parents, qui m'ont poussée et soutenue jusque là, et je leur en suis reconnaissante. Un grand merci à mes frangines, qui m'ont fait relativiser. Je remercie également mes copains de primaire, qui vivent tout autre chose mais qui sont toujours présents malgré des orientations très différentes, ainsi que mes amis ENSCRiens, pour les soirées et les week-ends « on pense à autre chose » qui m'ont fait beaucoup de bien. Merci à Robin, qui a déboulé dans ma vie et y a pris une place de plus en plus grande pendant ces trois années, et qui m'a soutenue malgré la distance et mon sacré caractère. Cette aventure de trois ans s'achève, et comme dans toute aventure, j'y ai fait de belles rencontres, subi quelques déconvenues et gouté de jolies réussites. C'est donc avec un brin de nostalgie et beaucoup d'enthousiasme que je me lance à présent dans une nouvelle aventure.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	<u>1</u>
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	<u>5</u>
I.1 Les alumines	7
I.1.1 Généralités	7
I.1.2 Structure cristallographique et morphologie de la boehmite	7
I.1.3 Bilan	11
I.2 Les suspensions colloïdales	11
I.2.1 Généralités sur les colloïdes	11
I.2.2 Interactions colloïdales	
I.2.2.1 Forces répulsives à courtes portées	12
I.2.2.2 Forces attractives de Van der Waals	12
I.2.2.3 Forces électrostatiques	13
I.2.2.4 Théorie DLVO	15
I.2.3 Etats d'équilibre et changement d'état de suspensions colloïdales : diagramme	e de
phase	16
I.2.3.1 Organisation des suspensions	17
I.2.3.1.1 Concentration en particules	17
1.2.3.1.2 Taille et forme des particules	18
1.2.3.1.3 Force ionique	19
1.2.3.2 Transition de phase	20
1.2.4 Bilan	
1.3 SUSPENSIONS COLLOÏDALES DE BOEHMITE	
I.3.1 Dispersibilité de suspensions d'oxydes	
I.3.2 Dissolution des oxydes	
I.3.3 Cas des alumines	
I.4 LA RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES	
I.4.1 Comportements rhéologiques de suspensions colloïdales sous écoulement	25
I.4.2 Transition liquide/gel de suspensions colloïdales	
I.4.2.1 Définition rhéologique d'un gel colloïdal	26
I.4.2.2 Systèmes répulsifs et attractifs	27
1.4.2.2.1 Systèmes répulsits	
1.4.2.2.2 Systemes attractifs.	
1.4.2.5 Determination de la transition líquide / gei	
<u>I.5 LE SECHAGE DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES</u>	<u> 31</u>
I.5.1 Le séchage par atomisation	31
I.5.2 Le séchage de gouttes déposées de suspensions colloïdales	35
I.5.2.1 Impact de la concentration en particules	36
1.5.2.2 Impact de la taille et de la forme des particules	38
1.5.2.5 Impact des interactions interparticulaires	39
1.5.5 Bilan	41
I.6 CONCLUSION	

CHAPITRE II : PRODUCTION ET CARACTERISATION DES SYSTEMES D'ETUDE45		
II.1 Specificites des boehmites utilisees	47	
II.1.1 Boehmite B7	47	
II.1.2 Boehmite Pural SB3	49	
II.2 PREPARATION DES PHASES DISPERSIBLES DE L'ETUDE	50	
II.2.1 Matériels et méthodes	51	
II.2.1.1 Produits	51	
II.2.1.2 Caractérisation par diffusion dynamique de la lumière (DLS pour Dynamic Ligh	t	
Scattering)	52	
II.2.2 Production de « phases dispersibles » de boehmite B7	52	
II.2.2.1 Suspension d'atomisation industrielle	53	
II.2.2.2 Protocole à 128 g·L ⁻¹ AlOOH et 10 g·L ⁻¹ d'acide nitrique	56	
II.2.2.3 Protocole 128 g·L ⁻¹ AlOOH et 20 g·L ⁻¹ d'acide nitrique	57	
II.2.2.4 Suivi de la dissolution de la boehmite	59	
II.2.2.5 Production de « phase dispersible » de boehmite Pural SB3	60	
II.2.3 Bilan	60	
I.3 CARACTERISATION DES PARTICULES EN SUSPENSION	62	
II.3.1 Caractérisation par diffusion dynamique de la lumière (DLS)	62	
II.3.1.1 Principe	63	
II.3.1.2 Dispositif expérimental	64	
II.3.1.3 Méthode	65	
II.3.1.4 Résultats de la DLS pour la boehmite B7	67	
II.3.1.4.1 Validation d'une population correspondant à une faible intensité diffusée	69	
II.3.1.4.2 Effet de l'anisotropie des particules		
II.3.1.5 Résultats de la DLS pour la Pural SB3		
II.3.2 Caractérisation par diffusion aux petits angles, des rayons X, SAXS, et de la		
lumière, SLS (Static Light Scattering)		
II.3.2.1 Principe de la mesure	/5 76	
II.3.2.2 Dispositi experimental	70	
II.3.2.7 Analyse des specifies	70	
II 3 2 5 Résultats de la Pural SB3		
II 3.3 Caractárisation par MET	86	
II 3 3 1 Principe	80	
II 3 3 2 Dispositif expérimental		
II 3 3 3 Observation des échantillons	89	
II.3.3.3.1 Choix des conditions d'observation		
II.3.3.3.2 Préparation des grilles d'observation	91	
II.3.3.3.3 Etude statistique des échantillons	91	
II.3.3.3.4 Traitement d'images : analyse statistique des tailles et formes des particules	94	
II.3.3.3.5 Traitement d'image : Calcul d'un spectre d'intensité diffusée à partir de clic	hés	
MET	103	
II.3.4 Caractérisation par tomographie électronique	113	
II.3.4.1 Conditions d'observation	113	
II.3.4.2 Observation des échantillons	114	
II.3.4.2.1 Les particules de boehmite B7	114	
II.3.4.2.2 Les particules de Pural SB3	116	
II.4 Conclusions	118	

CHAPITRE III : DIAGRAMME DE PHASE ET PROPRIETES DES SUSPENSIONS 1	<u>121</u>
III.1 LE STRESS OSMOTIQUE	123
III.1.1 Le stress osmotique : un outil intéressant pour l'élaboration de diagramme de	
phase	123
III.1.2 Conditions expérimentales	124
III.1.3 Détermination des paramètres physico-chimiques des suspensions	126
III.1.3.1 Fraction volumique	126
III.1.3.1.1 Protocole de détermination	126
III.1.3.2 Force ionique	127
III.1.3.2.1 Concentration en ions nitrates	128
III.1.3.2.2 Concentration et spéciation de l'aluminium	129
III.1.4 Diagrammes de phase	132
III.1.4.1 Ensemble des échantillons de boehmite B/ prepares par stress osmotique	133
11.1.4.2 Ensemble des echantmons de boennite Pura SB5 prepares par stress osmotique	155
III.2 ETUDE RHEOLOGIQUE DE LA BOEHMITE B7	134
III.2.1 Conditions expérimentales	135
III.2.2 Détermination de l'état liquide ou gel des suspensions	135
III.2.2.1 Courbe d'écoulement	135
III.2.2.2 Mesures de rhéologie dynamique	139
III.2.3 Evolution des propriétés rhéologiques en fonction de la fraction volumique et c	
la force ionique.	141
III.2.5.1 Evolution de la viscosite	141
III 2 3 3 Evolution des modules élastique et visqueux des suspensions gélifiées	147
III.2.3.4 Evolution de la contrainte seuil des suspensions gélifiées	149
III 2 4 Diagramme de phase de la boehmite B7	152
III.2.4.1 Suspension à très faible force ionique	153
III.2.4.2 Force ionique critique d'agrégation et ligne de floculation	154
III.3 ETUDE RHEOLOGIOUE DE LA PURAL SB3	156
III.3.1 Conditions expérimentales	156
III 3 2 Détermination de l'état liquide ou gel des suspensions	157
III.3.2.1 Courbes d'écoulement	157
III.3.3 Evolution des propriétés rhéologiques en fonction de la fraction volumique et c	le
la force ionique	159
III.3.3.1 Evolution de la viscosité	159
III.3.3.2 Transition liquide / gel	160
III.3.3.3 Evolution du module élastique et visqueux des suspensions gélifiées	162
III.3.3.4 Evolution de la contrainte seuil des suspensions gélifiées	164
III.3.4 Diagramme de phase de la boehmite Pural SB3	165
III.4 EQUATION D'ETAT DES SYSTEMES DE BOEHMITE	167
III.4.1 Détermination de la pression osmotique	167
III.4.2 Cas de la boehmite B7	167
III.4.3 Cas de la boehmite Pural SB3	171
III.4.3.1 Réversibilité de la transition	174

III.5 Birefringence des systemes	
III.5.1 Principe de la mesure	
III.5.2 Etude de la biréfringence sans cisaillement	
III.5.3 Etude de la biréfringence sous cisaillement	
III.5.4 Discussion	
III.6 ORGANISATION STRUCTURALE DES PARTICULES EN SUSPENSIONS / FACTEUR D	Έ
STRUCTURE S(Q)	
III.6.1 Principe	
III.6.2 Préparation des échantillons	
III.6.3 Facteur de structure S(q) de suspensions de boehmite B7	
III.7 OBSERVATION PAR DLS IN SITU DE LA DENSIFICATION DES SUSPENSIONS DE B	EOHMITE
B7 AU COURS DU STRESS OSMOTIQUE	
III.7.1 Le dispositif expérimental	
III.7.2 Le diffuseur constant (afterpulse)	
III.7.3 Observation d'un stress de deux suspensions de boehmite B7	
III.7.4 Discussion	
III.8 Conclusions	
	200
CHAPITRE IV : SECHAGE DE GOUTTES DE SUSPENSIONS DE BOEHMITE	
IV.1 CONDITIONS EXPERIMENTALES DES EXPERIENCES DE SECHAGE	
IV.1.1 Méthode générale des expériences de séchage	
IV.1.2 La cellule de séchage	
IV.1.3 Conditions de température et d'humidité relative	
IV.1.4 Le support super hydrophobe	
IV 1.4.1 Support en PDMS texture	
IV 2 Description des experiences de securice	210
IV 2 1 Présentation du dispositif ontique	210
IV 2.2 Présentation des expériences de micro-tomographie X rapide (ligne TO	\mathbf{MCAT}
1V.2.2 Tresentation des experiences de intero-tomographie X tapide (righe 10	
IV.2.2.1 Principe de la micro-tomographie X	220
IV.2.2.2 Ligne de micro-tomographie X rapide de l'Institut Paul Scherrer : TOMCA	AT 221
IV.2.3 Traitement des données de micro-tomographie X	
IV.2.4 Expériences réalisées en tomographie X	
IV.2.5 Schéma de principe des expériences de séchage	
IV.3 RESULTATS DES EXPERIENCES DE SECHAGE PAR SUIVI OPTIQUE	
IV.3.1 Le cas de l'eau	
IV.3.2 Cas de suspensions colloïdales diluées de boehmites IV.3.2.1 Etude d'une suspension liquide de boehmite B7	

IV.4 RESULTATS DES EXPERIENCES DE SECHAGE EN MICRO-TOMOGRAPHIE X
IV.4.1 Etude des profils d'une suspension liquide de boehmite B7
IV.4.2 Evolution des profils en fonction de la concentration et de la force ionique 235
IV.4.3 Evolution de la forme et de la densité de la goutte au cours du séchage
IV.4.4 Discussion
IV.5 CAS PARTICULIER DE LA SUSPENSION INDUSTRIELLE D'ATOMISATION
IV.5.1 Résultats des expériences de séchage en suivi optique
IV.5.2 Résultats des expériences de séchage réalisées en micro-tomographie X rapide244 IV.5.2.1 Profils des paramètres géométriques
IV.6 DISCUSSION
IV.7 CONCLUSION
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES
REFERENCES
NOMENCLATURE
TABLE DES ILLUSTRATIONS 277

[...] ce n'est pas la destination qui compte, mais toujours le chemin parcouru, et les détours surtout.

Philippe Pollet-Villard

Introduction

La demande mondiale en fractions légères et intermédiaires de pétroles bruts ne cesse d'augmenter. Or, la qualité des pétroles bruts produits ne cesse de se dégrader. Il est donc nécessaire de pouvoir traiter des pétroles de plus en plus lourds, et/ou contenant beaucoup d'impuretés (comme des métaux, du soufre), afin d'augmenter les rendements en produits valorisés. De plus, les produits pétroliers doivent respecter de plus en plus de spécifications afin de répondre à des normes environnementales, de qualité et de sécurité. Les différentes coupes de brut sont donc traitées dans le but de répondre à ces exigences. Ainsi, les procédés d'hydrotraitement (HDT) permettent d'éliminer des composés indésirables, tels que les composés sulfurés, azotés, oxygénés, les métaux lourds et les hydrocarbures insaturés présents dans les coupes pétrolières, au moyen d'un traitement catalytique en présence d'hydrogène. Tous les procédés d'hydrotraitement, qui sont utilisés dans le traitement de l'ensemble des coupes de bruts, ont recours à des catalyseurs [Formation BRP, IFP Training].

Une grande majorité de ces catalyseurs est constituée d'un support poreux en alumine gamma (γAl_2O_3) sur lequel est déposée une phase métallique active. Les supports catalytiques ont un rôle important vis-à-vis du produit fini car c'est généralement eux qui déterminent bon nombre des propriétés du matériau (résistance mécanique, porosité, activité catalytique,...). Le support catalytique doit présenter certaines propriétés texturales et mécaniques optimales selon son utilisation.

La production de supports aluminiques de catalyseurs met en œuvre différentes étapes unitaires que sont la synthèse de la boehmite, la filtration et le lavage de la suspension de boehmite ainsi que le séchage. Cette dernière étape est souvent un séchage par atomisation. Vient ensuite la mise en forme du support de catalyseur avant séchage et calcination, comme présenté Figure 1.



Figure 1 : Schéma de production des supports en alumine pour les catalyseurs d'hydrotraitement

Pour ce qui concerne le séchage par atomisation des suspensions de boehmite, il est préférable d'avoir des suspensions les plus concentrées possible afin de limiter la quantité d'eau à évaporer et donc d'améliorer l'efficacité du procédé industriel. Cependant, l'expérience montre qu'il n'est pas possible d'obtenir des suspensions très concentrées car la viscosité augmente rapidement avec la fraction volumique en solide. Typiquement, pour des fractions volumiques supérieures à quelques pourcents, la viscosité des suspensions de boehmite est trop élevée pour pouvoir être pompée et séchée par atomisation. De plus, au-delà d'une certaine fraction volumique critique en boehmite (qui est typiquement inférieure à 10 %), on observe une transition liquide-gel [1]. Alors que pour une suspension de particules sphériques sans interaction la fraction volumique maximale d'empilement aléatoire est de 64 %, la fraction volumique en boehmite correspondant à l'apparition d'un état bloqué nommé également « gel » peut être de l'ordre de 10 % seulement. De plus, cette fraction volumique critique dépend du type de boehmite mise en œuvre. Il est donc important de comprendre l'origine de ce phénomène de gélification, de manière à pouvoir adopter la meilleure stratégie pour éviter cette gélification, et ainsi pouvoir augmenter la concentration en boehmite des suspensions à atomiser.

Le séchage par atomisation est un des points clés du procédé de fabrication des supports de catalyseurs car il est responsable de certaines caractéristiques finales du matériau. En effet cette étape conduit à la production des grains séchés qui peuvent présenter des morphologies différentes (sphères pleines ou creuses, déformées,...) comme on peut le voir Figure 2. Ces différentes morphologies ont une incidence sur les propriétés texturales des supports catalytiques, mais aussi sur leur résistance mécanique.



Figure 2 : Photographies de gels de boehmite séchés : à gauche sans acide, à droite avec ajout d'acide (département Génie des Matériaux Divisés – IFPEN Solaize)

Le séchage par atomisation peut également être à l'origine d'une poudre non dispersible, ce qui pose des problèmes lors de l'étape de mise en forme du matériau. Un autre problème lié au séchage par atomisation est la production possible de particules fines qu'il faut éviter pour des questions évidentes d'hygiène et de sécurité dans les usines de production et au cours du transport.

La stratégie de recherche élaborée, afin de comprendre le phénomène de gélification à faible fraction volumique et de corréler les propriétés des poudres, après atomisation, à celles des suspensions, se décompose en trois étapes. La première étape de cette étude est la caractérisation des particules de boehmite en suspension. Vient ensuite l'étude du comportement physico-chimique de suspensions de boehmite via l'élaboration d'un diagramme de phase du système. Enfin, l'étude du séchage de suspensions à la morphologie des grains après séchage.

Le manuscrit de cette thèse s'articule donc en quatre chapitres.

- Le premier chapitre fait un état de l'art sur les suspensions colloïdales en général, et plus particulièrement d'alumine et de boehmite, et leurs propriétés, ainsi qu'une introduction au séchage de suspensions.
- Le deuxième chapitre décrit les différentes étapes et les résultats de la caractérisation des particules en suspension par quatre techniques analytiques que sont la diffusion dynamique de la lumière (DLS), la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), la microscopie électronique à transmission (MET) ainsi que la tomographie électronique.
- La partie suivante présente l'élaboration du diagramme de phase des suspensions de deux boehmites et leur caractérisation par SAXS et rhéologie.
- L'étude du séchage des suspensions suivi optiquement et par tomographie X fait l'objet du quatrième et dernier chapitre.

Chapitre I : Etude bibliographique

Ce premier chapitre présente l'état de l'art associé aux alumines utilisées comme supports catalytiques et les propriétés physico-chimiques de suspensions colloïdales ainsi qu'une introduction au séchage de telles suspensions.

I.1 Les alumines

La boehmite, de formule $AlOOH \cdot nH_2O$, qui est un précurseur de l'alumine gamma, entre dans la composition des supports de catalyseur à base d'alumine, utilisés notamment dans le cadre de l'hydrotraitement de coupes pétrolières. Ces supports de catalyseurs doivent répondre à des critères de porosité et de résistance mécanique pour assurer le bon fonctionnement et une durée de vie suffisante du catalyseur final.

I.1.1 Généralités

Il existe quatre classes d'alumines.

- Les trihydroxydes d'aluminium, Al(OH)₃ : gibbsite et bayerite.
- Les oxyhydroxydes d'aluminium, AlOOH : boehmite et diaspores.
- Les alumines de transition, obtenues par décomposition thermique des trihydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium : alumine γ, alumine δ... La nature des alumines de transition dépend de l'alumine dont elles sont issues.
- L'alumine α (corindon), Al₂O₃ : seule forme d'alumine thermodynamiquement stable.

Chacune de ces espèces est stable pour une plage donnée de température [2,3]. Les supports de catalyseurs à base d'alumine, utilisés pour l'hydrotraitement, sont le plus souvent préparés à partir d'une suspension de boehmite qui, après mise en forme, est calcinée jusqu'à 450 °C [4] pour obtenir des supports en alumine gamma.

I.1.2 Structure cristallographique et morphologie de la boehmite

La boehmite est un oxyhydroxyde d'aluminium dont la maille cristallographique est orthorhombique. Les atomes d'aluminium sont au centre d'octaèdres dont les sommets sont occupés par les atomes d'oxygène, comme montré Figure 3.



Figure 3 : Structure cristallographique de la boehmite d'après Lock et al. [5]. Les atomes en rouges, bleus et gris correspondent respectivement à l'oxygène, l'aluminium et l'hydrogène. La maille élémentaire de la boehmite est représentée en jaune

Cette structure en octaèdres de Pauling est due à la forte charge de l'ion $[Al]^{3+}$ qui attire des molécules d'eau en fonction de sa charge et qui satisfait aux contraintes de l'encombrement des atomes d'aluminium et d'oxygène. Les liaisons Al-O sont très fortes du fait de la forte charge de $[Al]^{3+}$ et de la compacité du système. Chaque octaèdre est relié à son voisin par une arrête commune. Les octaèdres s'organisent en feuillets selon l'axe cristallographique b. Les couches Al-O-Al sont alternées et séparées par deux couches d'atomes d'hydrogène car les feuillets sont liés entre eux par des ponts hydrogène en zigzag. Les dimensions de la maille cristallographique sont les suivantes : a = 2,87 Å, b = 12,23 Å et c = 3,69 Å [2,3,6].

Il existe différentes morphologies de particules de boehmite à différencier de la cristallite élémentaire dont nous avons donné les caractéristiques cristallographiques ci-dessus. Ces morphologies dépendent des conditions de synthèse [3].

- Amorphe : pas d'ordre à grande distance.
- Aciculaire : organisation cristallographique avec une direction privilégiée (entre 20 et 500 nm pour la direction privilégiée, et de 2 à 10 nm pour les deux autres directions).
- Lamellaire : organisation cristallographique avec deux directions privilégiées (5 à 500 nm pour une épaisseur de 2 à 10 nm).

La morphologie de la boehmite est une donnée importante pour les supports de catalyseur, car la transformation boehmite \rightarrow alumine gamma est topotactique [3,7]. Au cours de la calcination, la morphologie du précurseur est conservée.

Les comportements de suspensions colloïdales de boehmites fibrillaires (souvent synthétisées à partir d'alkoxydes d'aluminium) ont donné lieu à de nombreux travaux de recherche académique [8–10]. Lors de ces études, les auteurs ont été capables d'observer les particules de boehmite et de mesurer leurs dimensions (longueurs et diamètres des cylindres) par microscopie électronique comme on peut le voir Figure 4.



Figure 4 : Images MET d'aiguilles de boehmite [11]

Cependant, pour les boehmites plaquettaires, l'observation des particules individuelles telles qu'elles existent en suspension n'a pu être réalisée. Fauchadour *et al.* (1999) ont pu observer des particules de boehmite plaquettaire, la boehmite Pural SB3, après avoir congelé sous haute pression des suspensions de SB3 et avoir cryofracturé l'échantillon congelé. Les clichés MET obtenus ne montrent pas directement les particules en suspension mais leurs empreintes (Cf. Figure 5). Selon Fauchadour, les empreintes des particules de boehmite Pural SB3 sont comprises entre 80 et 175 nm : ces particules correspondraient donc à des agrégats de quelques cristallites élémentaires dont les dimensions sont d'environ 3×10×11 nm. Morin (2014) a également observé en MET la Pural SB3 ; ces observations ne permettent pas de distinguer les cristallites élémentaires et les particules déposées sont trop enchevêtrées pour être caractérisées par MET. Cependant, l'épaisseur de 3 nm des cristallites obtenue en DRX, est observée lorsque les particules sont posées sur une face latérale. Des analyses complémentaires en SAXS ont été menées et tendent à montrer que la géométrie des particules de boehmite dans l'eau est plutôt cylindrique, ce qui confirme que les particules de SB3 sont anisotropes. Le rayon de giration de ces particules dans l'eau est de 14 nm [12].



Figure 5 : Cliché MET d'une suspension de boehmite congelée à haute pression et cryofracturée [13]

Cependant, Chiche *et al.* et Karouia *et al.* trouvent que la cristallite élémentaire d'une boehmite plaquettaire, de type Pural SB3, présentée Figure 6, a la forme d'un octogone irrégulier, dont les dimensions pour la SB3 sont les suivantes : $D_a = 0,5$ nm, $D_b = 2,4$ nm, D_c = 0,5 nm et $D_d = 2,5$ nm [14,15]. Chiche explique qu'il est possible d'observer en DRX des particules agrégées dans une direction préférentielle, il ne s'agit alors pas de la cristallite élémentaire mais de petits agrégats orientés et monocristallins [15]; ceci explique les dimensions, plus grandes, observées par Morin et André [16].



Figure 6 : Modèle morphologique d'une cristallite de boehmite. Da, Db, Dc et Dd constituent les arêtes de la cristallite [14,15]

I.1.3 Bilan

La boehmite, un oxyhydroxyde d'aluminium et un précurseur de l'alumine gamma, est le principal composant des supports de catalyseurs utilisés pour l'hydrotraitement du pétrole. Il existe plusieurs formes de particules de boehmite (amorphes, fibrillaires, plaquettaires) en fonction du mode de synthèse. En revanche, pour des gels sulfuriques industriels, les dimensions exactes, ainsi que la forme, plutôt de type plaquettaire, des particules colloïdales en suspension sont toujours un sujet de discussion.

I.2 Les suspensions colloïdales

Les suspensions colloïdales font partie intégrante de notre vie quotidienne et sont très présentes dans le monde industriel, comme par exemple dans la préparation de supports catalytiques mais également dans l'agroalimentaire (lait, pâte à crêpes) ou les cosmétiques (fonds de teint, vernis à ongles). Tous ces produits ont en commun leur constitution diphasique. Une suspension colloïdale est constituée d'une phase solide dispersée dans une phase liquide. Les dimensions des particules solides sont comprises entre 1 nm et 1 μ m dans au moins une direction [17].

I.2.1 Généralités sur les colloïdes

Les suspensions colloïdales peuvent être composées d'objets sphériques. Ces systèmes sont souvent étudiés comme des systèmes modèles pour permettre une compréhension plus aisée des phénomènes d'interactions interparticulaires ou de transition de phases. Cependant, il existe également des suspensions colloïdales de particules anisotropes. L'anisotropie des particules peut se traduire par la forme anisométrique des objets mais aussi par l'anisotropie des interactions entre ces objets.

Du fait de leur petite taille, les particules colloïdales ressentent peu les effets de la gravité devant le mouvement brownien et les autres forces d'interactions qui peuvent s'exercer sur elles. Toute suspension est soumise aux interactions de Van der Waals, qui sont attractives et à courte portée. Si les particules colloïdales ne sont soumises qu'à cette interaction elles finissent par s'agréger de façon irréversible. Afin de contrebalancer ces interactions attractives, le système peut également être soumis à des interactions interparticulaires répulsives qui, si leur intensité est suffisante devant les forces de Van der

Waals, permettent de maintenir le système dans un état d'équilibre métastable. On considère cet équilibre stable cinétiquement, si l'énergie nécessaire pour franchir la barrière thermodynamique répulsive qui bloque cet état, est supérieure à 20 k_BT [18] (k_B étant la constante de Boltzmann et T la température absolue).

En plus des forces de Van der Waals, les charges de surfaces et les électrolytes présents en solution, l'organisation du solvant autour des particules et la présence de molécules, comme des polymères, sont à l'origine d'interactions particulières au sein des suspensions colloïdales. C'est pourquoi la stabilité des dispersions colloïdales dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en colloïdes, la nature des surfaces des particules, les électrolytes en solution, *etc*, qui sont autant de paramètres qui influent sur les interactions interparticulaires.

I.2.2 Interactions colloïdales

I.2.2.1 Forces répulsives à courtes portées

Deux particules à courte distance l'une de l'autre subissent des forces répulsives intenses. En effet, en raison du principe d'exclusion de Pauli, deux particules ne peuvent pas s'interpénétrer et se repoussent. Ce phénomène peut être décrit par le potentiel de sphères dures V(r) suivant :

$V(r) = +\infty$	si $r \leq d_p$	4
$\mathbf{V}(\mathbf{r})=0$	si $r > d_p$	Equation 1

où d_p est le diamètre de la particule et r la distance entre les particules [19].

I.2.2.2 Forces attractives de Van der Waals

Quel que soit le système considéré, les forces de Van der Waals, et plus spécifiquement la force de London, ou potentiel de dispersion, sont attractives entre deux corps. La force de London résulte de l'interaction électrostatique entre deux dipôles induits, créés par des fluctuations du nuage électronique des atomes. Les interactions de Van der Waals sont des interactions de courte portée car ces potentiels d'interaction varient en $-\frac{1}{r^6}$. Pour deux plans séparés d'une distance r, le potentiel d'interaction de Van der Waals s'écrit de la façon suivante :

$$V_{VdW}(r) = -\frac{H}{12\pi r^2} \qquad \qquad \acute{Equation 2}$$

où H est la constante de Hamaker qui dépend des propriétés du solvant et du matériau constituant les particules [19].

I.2.2.3 Forces électrostatiques

Dans le cas de particules colloïdales chargées dispersées dans un solvant polaire, il existe des interactions électrostatiques entre les particules entre elles et avec les ions en solution. L'équation de Poisson-Boltzmann permet de calculer le potentiel électrostatique d'une charge électrique placée dans une telle suspension en tenant compte des forces électrostatiques qui existent entre cette charge et les ions en solution, ainsi que de l'agitation thermique des ions. Le formalisme de Poisson-Boltzmann est le suivant :

$$\Delta V(\vec{r}) = -\sum_{i=1}^{n} \frac{z_i c_i^0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} exp\left(-\frac{z_i V(\vec{r})}{k_B T}\right) \qquad \text{Équation 3}$$

avec $V(\vec{r})$ le potentiel électrostatique, z_i la charge i, ε_0 et ε_r les permittivités diélectriques du vide et relative du solvant respectivement, k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue. Lorsque les ions présents sont monovalents et en faibles concentrations, les forces coulombiennes sont répulsives.

Dans le cas de charges de surfaces, celles-ci sont portées par les particules et proviennent souvent de la dissociation de groupes ionisables amphotères présents à la surface des particules. La densité de charges de surface varie donc en fonction du pH. Il existe un pH, nommé point de charge nulle (PCN), pour lequel la charge de la particule est nulle [37]. Les ions en suspension peuvent influencer la valeur du PCN. Dans le cas des boehmites, le PCN se situe autour de pH = 8,8 [1].

Dans certains cas, les charges de surface peuvent provenir de l'adsorption d'ions du milieu sur la surface des particules. La densité de charges issue de ce mécanisme ne dépend pas du pH mais de la constante d'équilibre d'adsorption des ions à la surface [18,20].

Afin d'assurer l'électroneutralité des suspensions, les particules chargées sont entourées de contre-ions, de charge opposée à celle de la surface de la particule, et d'autres électrolytes. Les particules sont donc entourées d'une double couche ionique appelée double couche de Helmoltz, comme représenté Figure 7. La couche la plus proche de la surface de la particule est la couche de Stern, qui comporte les contre-ions liés à la surface de la particule. La couche externe, nommée couche de Gouy-Chapman, est plus diffuse et présente une distribution ionique déterminée par les forces électrostatiques et les mouvements thermiques. Lorsque la particule et le solvant bougent, la double couche de Helmoltz reste solidaire de la particule, contrairement à la couche externe. Un plan de cisaillement apparaît entre la couche externe et le solvant. L'électroneutralité dans chacune des couches n'est pas respectée (mais elle l'est sur l'ensemble de l'interface) ce qui conduit à une différence de potentiel entre le plan de cisaillement et la solution ; ce potentiel est appelé potentiel zêta, ζ [1,18,21].



Figure 7 : Représentation d'une particule chargée en suspension et évolution du potentiel en fonction de la distance à la particule [21]

Les contre-ions se repoussent les uns des autres et ont également tendance à s'éloigner de la surface chargée afin d'augmenter leur entropie configurationnelle. Cependant, du fait de sa charge électrique opposée, la surface de la particule tend à ramener les contre-ions vers elle. Ces deux effets déterminent la localisation des contre-ions autour de la particule chargée dans une couche diffuse dont l'extension spatiale correspond à l'épaisseur de la double couche ionique. Cette distance caractéristique, appelée longueur de Debye κ^{-1} , s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T}{2z_e^2 I}}$$
 Équation 4

avec z_e la charge élémentaire et I la force ionique.

Les forces coulombiennes se dissipent de façon exponentielle au-delà de la longueur de Debye [19]. La force ionique I est calculée de la manière suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i} C_{i} z_{i}^{2} \qquad \qquad \acute{Equation 5}$$

avec C_i la concentration en électrolyte libre i, et z_i sa charge.

L'augmentation de la concentration en électrolyte diminue la longueur de Debye car la présence des électrolytes écrante la charge des particules. De ce fait, les interactions électrostatiques diminuent. Si ces interactions deviennent trop faibles, les particules en suspension s'agrègent et la suspension est instable. Les agrégats étant plus gros que les colloïdes initiaux, ils sédimentent et les caractéristiques de la suspension changent.

Le potentiel zêta influe également sur la stabilité des suspensions, la nature des interactions entre particules mais aussi sur les propriétés rhéologiques des suspensions. Pour $|\zeta| < 30$ mV, les suspensions ne sont pas stables et faiblement dispersées.

I.2.2.4 Théorie DLVO

L'équation de Poisson-Boltzmann ne permet pas de résoudre le calcul du potentiel d'interaction entre particules chargées interagissant entre elles au sein d'une suspension. Une solution a été proposée par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek. Ce modèle DLVO est un modèle simplifié qui permet de calculer le potentiel d'interaction entre deux particules chargées, moyenné sur tous les ions, en prenant en compte les interactions attractives de Van der Waals et les forces coulombiennes. Pour des particules colloïdales sphériques, le potentiel DLVO s'écrit sous la forme suivante :

$$V_{\rm DLVO}(r) = \frac{z_{\rm p}^2 z_e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon} \frac{e^{-\kappa(r-2R_{\rm p})}}{r(1+\kappa R_{\rm p})^2} - \frac{H}{6} \left[\frac{R_{\rm p}^2}{r^2 - 4R_{\rm p}^2} + \frac{2R_{\rm p}^2}{r^2} + \ln(1 - \frac{4R_{\rm p}^2}{r^2}) \right] \quad \text{Équation 6}$$

où z_p et R_p sont respectivement la charge et le rayon de la particule.

Le potentiel d'interaction DLVO caractéristique est représenté Figure 8. A très courte distance, r, il existe un minimum primaire dû aux forces attractives de Van der Waals. Les interactions électrostatiques répulsives dues à la double couche ionique sont à l'origine d'un maximum. Pour une valeur de r plus importante, un minimum secondaire d'énergie peut apparaître. Ce minimum apparaît à plus ou moins grande distance entre particules selon les intensités respectives des interactions attractives et répulsives. Ce minimum secondaire dépend de la salinité du système. L'augmentation de la concentration en électrolyte abaisse le maximum de potentiel répulsif et creuse le minimum secondaire. Ce minimum secondaire peut permettre l'agrégation réversible des particules [19]. Cependant, ce modèle ne permet pas de rendre compte de tous les effets des électrolytes sur les forces interparticulaires dans les suspensions aqueuses.



Figure 8 : Evolution du potentiel d'interactions interparticulaires DLVO en fonction de la distance [19]

I.2.3 Etats d'équilibre et changement d'état de suspensions colloïdales : diagramme de phase

Comme décrit plus haut, les suspensions colloïdales sont des systèmes hors équilibre dont la stabilité dépend de la balance entre toutes les interactions interparticulaires. La compréhension de ces interactions et le contrôle des paramètres qui les influencent permettent de contrôler la stabilité et l'organisation des suspensions. Une suspension colloïdale est dite stable lorsque les particules solides qui la composent sont dispersées de façon homogène dans tout le volume. Ce paragraphe présente les différents paramètres à prendre en compte pour la stabilité et l'organisation des particules en suspension. Nous verrons par la suite que ces paramètres sont importants à la fois pour les propriétés d'écoulement et pour le séchage des suspensions, et sont à l'origine de certains phénomènes particuliers.

I.2.3.1 Organisation des suspensions

Les suspensions de colloïdes peuvent présenter des organisations particulières, qui dépendent de nombreux paramètres exposés dans ce paragraphe.

I.2.3.1.1 Concentration en particules

La concentration en particules a un fort impact sur l'organisation au sein des suspensions. De fait, augmenter la concentration en particules entraîne un rapprochement des particules les unes des autres. Si les particules sont très proches, cela peut favoriser l'agrégation des particules à cause des forces attractives de Van der Waals [22,23]. L'augmentation de la concentration en particules peut également conduire à des organisations spécifiques comme les cristaux colloïdaux (Figure 9).



Figure 9 : Cristaux colloïdaux de particules de PMMA [24]

La concentration en particules joue également un rôle sur les propriétés rhéologiques de la suspension. Une suspension très diluée aura généralement un comportement rhéologique newtonien de faible viscosité alors qu'une suspension concentrée présente une viscosité plus élevée, voire aussi un caractère élastique [25]. De nombreuses suspensions présentent un comportement rhéofluidifiant. Les suspensions de certains colloïdes suffisamment concentrées et constituées d'un réseau ouvert de flocs peuvent également présenter un
caractère thixotrope [26]. La viscosité des suspensions est un paramètre important concernant le séchage par atomisation, car les suspensions doivent présenter le meilleur compromis entre concentration et viscosité.

I.2.3.1.2 Taille et forme des particules

L'organisation des particules en suspension est très dépendante des formes et des tailles de ces particules. En effet, la compacité maximale, pour un empilement aléatoire ou compact, pour des sphères et des bâtonnets est différente ; la compacité maximale pour des sphère organisées selon un ordre cubique à faces centrées est de 74 %, dans le cas d'un empilement aléatoire la compacité maximale est de 64 % [27]. Des particules anisométriques en forme de fibres ont une compacité aléatoire plus faible que des particules sphériques et le nombre de contacts avec des particules voisines est plus faible dans le premier cas. Des suspensions de particules anisométriques peuvent alors présenter des transitions liquide/gel à des fractions volumiques très inférieures à 64 % (cas de particules sphériques [8]).

Pour des particules anisométriques ou anisotropes, un ordre d'orientation ou de position peut apparaître. Ainsi, lorsque la fraction volumique des particules augmente, un ordre nématique apparaît au sein de la suspension. L'apparition de cet ordre nématique dépend de la fraction volumique et du rapport d'anisotropie des particules. Cependant, dans le cas de particules plaquettaires fines et infinies, des simulations numériques ont montré que les densités pour les phases isotropes et nématiques coexistant à la transition isotrope/nématique sont les suivantes :

$$NI\overline{d_p}^3 \approx 3.7$$
 $N_N\overline{d_p}^3 \approx 4.0$ *Équations 7 a et b*

où N_I et N_N sont les densités en nombre des phases isotrope et nématique respectivement, et $\overline{d_p}$ le diamètre moyen des particules [28,29].

L'orientation dépend de la distance entre les particules, car la présence de particules voisines entrave la liberté de mouvements de la particule considérée.

De plus, sous cisaillement, l'orientation des particules est à l'origine du phénomène de rhéofluidification des suspensions [30,31].

I.2.3.1.3 Force ionique

Comme nous l'avons vu plus haut, l'épaisseur de la double couche diffuse dépend de la force ionique de la suspension colloïdale. Les particules entourées de cette double couche présentent une taille effective plus importante que la particule solide seule. La fraction volumique effective prend en compte la particule entourée de sa double couche comme représenté Figure 10 a). Dans le cas de particules sphériques, le rayon effectif, R^{eff}, de la particule considérée avec sa couche ionique est :

$$R^{eff} = R_p + \kappa^{-1}.$$
 Équation 8

Pour des particules anisotropes, la fraction volumique effective peut être prise identique à celle obtenue pour la sphère de libre rotation de la particule considérée, comme l'a décrit Baravian [32], tel que représenté Figure 10 b) :



Figure 10 : Représentation des particules considérées pour la détermination de la fraction volumique effective

Ces sphères, tenant compte de la double couche diffuse, ne sont pas des sphères dures, et peuvent s'interpénétrer dans le cas de particules sphériques ou se déformer selon l'anisotropie des particules. Dans le cas de suspensions diluées de particules fibrillaires de boehmite, les interactions entre doubles couches ioniques et le mouvement brownien déterminent l'orientation et l'organisation des particules dans la suspension. Ainsi, l'orientation des particules chargées, ce qui est le cas de certaines boehmites par exemple, peut avoir lieu à des fractions volumiques très faibles (dès $\phi > 0,33 \%$) [33]. La compacité maximale de particules chargées, car les doubles couches ioniques augmentent la fraction volumique effective de la suspension. La double couche a donc un impact sur l'organisation des particules et sur la viscosité des suspensions.

I.2.3.2 Transition de phase

Diverses transitions de phases peuvent être observées dans les suspensions colloïdales (transition liquide / cristal ; transition isotrope/nématique ;...). Pour un système colloïdal donné, on représente l'ensemble des différents états du système dans un diagramme (fraction volumique, force ionique), comme sur la figure suivante, représentant le diagramme de phase d'une argile discoïdale.



Figure 11 : Diagramme de phase de suspensions de beidellite, pour une taille de particule donnée, présentant cinq domaines, suspension floculée, IL = liquide isotrope, B = liquidebiphasique, NL = liquide nématique et G = gel [34]

Ce diagramme de phase d'une suspension de particules de forme discoïdale (c'est-àdire plutôt plaquettaires) présente différents domaines d'organisation des particules en fonction de la fraction volumique et de la force ionique. A faible fraction volumique ($\phi < 0,5 \%$) les suspensions ne présentent pas d'ordre particulier (liquide isotrope). En augmentant ϕ , une phase organisée (nématique en l'occurrence) commence à apparaître au sein de la suspension qui devient biphasique, avant de passer dans un domaine monophasique nématique. Ce dernier domaine est très fin (0,05 % de fraction volumique). Au-delà de ce domaine, on observe la formation d'un gel. La transition liquide/gel se fait à basse fraction volumique dans le cas de la beidellite car $\phi < 1 \%$. Dans le cas des particules anisométriques, les suspensions peuvent se présenter sous différentes organisations comme le montrent l'exemple de la beidellite et de nombreux autres travaux sur ce genre de systèmes [30,31,35– 37]. La forme et l'anisotropie des particules, ainsi que la force ionique, déterminent en grande partie la nature et la prépondérance des phases par lesquelles le système peut passer.

La transition isotrope/nématique est visible pour des suspensions dont les particules sont relativement petites, monodisperses et présentant un rapport d'aspect important ; c'est le cas de la suspension de beidellite discoïdale dont le diagramme de phase est présenté ci-dessus (diamètre moyen des particules autour de 200 à 300 nm) [34]. En effet les grosses particules anisotropes qui sédimentent ne permettent pas de voir cette phase nématique. L'existence de la phase nématique est conditionnée par la force ionique du système. Il est nécessaire que la force ionique soit suffisamment faible pour que la transition isotrope / nématique puisse avoir lieu avant la transition liquide / gel [38].

La polydispersité des particules est à l'origine de défauts organisationnels qui perturbent l'ordre des particules à grande distance, modifiant les fractions volumiques pour lesquelles les transitions de phase apparaissent et peuvent même remettre en cause l'existence d'une phase nématique.

I.2.4 Bilan

Les suspensions colloïdales sont des dispersions de petites particules solides dans un liquide. Les suspensions sont dans un état d'équilibre métastable, dû à la compétition entre les forces attractives et répulsives qui s'exercent sur les particules. Les forces de Van der Waals sont des forces attractives qui agissent à courte portée et peuvent entraîner l'agrégation irréversible du système si les particules se rapprochent trop. D'autres forces comme les forces électrostatiques, dues à la charge de surface des particules, peuvent être, soit répulsives, soit attractives, suivant les cas (présence d'ions multivalents par exemple). Ce sont souvent les forces électrostatiques qui vont être utilisées pour contrebalancer les forces attractives du système. Les forces électrostatiques dépendent de la force ionique et, dans certains cas, du pH. Si le pH de la suspension est proche du point isoélectrique du matériau dont sont constituées les particules, alors les forces électrostatiques sont faibles et le système tend à s'agréger. De même, si la force ionique du système augmente, les charges de surface des particules sont écrantées et les forces électrostatiques entre deux particules sont faibles. Il en résulte que le système s'agrège à forte force ionique.

Ces interactions interparticulaires, ainsi que les propriétés de la suspension et des particules, comme la concentration, la taille et la forme des particules ainsi que leur rapport d'aspect, sont à l'origine :

- de la stabilité des suspensions,
- de l'organisation des particules au sein de la suspension,
- des transitions de phases,
- des propriétés rhéologiques.

I.3 Suspensions colloïdales de boehmite

I.3.1 Dispersibilité de suspensions d'oxydes

La boehmite est un oxyhydroxyde d'aluminium. Or, lors de la préparation de suspensions à partir du mélange d'une poudre d'un oxyde dans un solvant, les particules ne se dispersent pas forcément de façon spontanée (c'est le cas pour les oxydes de fer, de titane, d'aluminium,...). Afin d'améliorer la dispersion des poudres d'oxydes, il est nécessaire d'ajouter des dispersants ou une certaine quantité d'acide afin de « peptiser » les particules d'oxyde. Il est également possible de jouer sur l'hydratation des particules afin d'augmenter leur capacité de redispersion spontanée en favorisant les interactions entre les particules et l'eau, plutôt qu'entre particules [39–42].

L'obtention d'une dispersion de particules colloïdales dans un fluide est donc liée à la peptisation des particules. La peptisation est un moyen d'apporter des charges électriques à la surface des particules pour générer des forces répulsives entre celles-ci.

Dans le cas de l'alumine, Cristiani *et al.* ont montré que la majeure partie de l'acide consommé provoque la dissolution des particules et le reste sert à charger électriquement les surfaces. Cette dernière réaction est la plus rapide [22,23]. Selon ces auteurs, la dissolution partielle des particules cause des modifications chimiques et texturales. De plus, la dissolution des particules d'oxyde peut entraîner une augmentation de la force ionique selon le pH de la suspension. Par exemple, à pH acide, l'alumine et l'oxyde d'yttrium se dissolvent en ions trivalents. La force ionique est donc fortement impactée par cette dissolution et la stabilité de la suspension peut donc s'en trouver modifiée [43].

I.3.2 Dissolution des oxydes

Les particules d'oxydes en suspension possèdent des ions oxygène liés aux atomes métalliques à leur surface, auxquels il manque des liaisons (coordination de l'atome d'oxygène incomplète). Afin de compenser cet état instable, ces ions oxygène peuvent accepter un proton ou une molécule d'eau. Cette réaction peut être représentée de la façon suivante :

$$M - O^{(2-\nu)} + 2H^+ \rightleftharpoons M^{\nu+} - OH_2.$$
 Équation 9

Quand le pH est inférieur au point de charge nulle (PCN), les ions oxygène à la surface des particules se protonent. Suite à cela, les atomes métalliques sont entourés de plus en plus d'oxygène présentant plus d'une liaison non manquante, et qui sont donc dans un état plus stable.

Si tous les oxygènes coordinés au métal sont protonés, alors l'ion métallique quitte la surface de la particule pour passer en solution en tant qu'ion métallique hydraté ou complexe hydroxométallique hydraté. De ce point de vue, le chargement de la surface de la particule est le début du phénomène de dissolution [44].

I.3.3 Cas des alumines

L'ajout d'acide permet d'obtenir des pH inférieurs au PCN et ainsi provoquer la dissolution des particules d'oxyde. Dans le cas des alumines, l'ajout d'acide permet de charger les surfaces par protonation :

alumine –
$$AlOH_{surf} + H^+ \rightarrow alumine - AlOH_{2 surf}^+$$
 Équation 10

et de dissoudre les particules :

$$Al_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2O.$$
 Équation 11

Bien que la quantité d'acide consommée pour la dissolution des particules soit très importante devant celle nécessaire pour charger les surfaces, la quantité d'alumine dissoute est négligeable. Pour que la dissolution des particules ait lieu, il faut que la quantité d'acide

soit suffisamment importante car, même si les deux réactions sont simultanées, la réaction la plus rapide est celle liée au chargement des surfaces [23].

En solution, l'ion aluminium forme des complexes où il est coordiné à six molécules d'eau $Al(H_2O)_6^{3+}$. Ces complexes réagissent avec l'eau rendant le milieu acide :

$$Al(H_2O)_6^{3+} + H_2O \leftrightarrow AlOH(H_2O)_5^{2+} + H_3O^+.$$
 Équation 12

Pour des pH > 3,5, les complexes hydratés commencent à se condenser pour former des polycations. Ces polycations peuvent s'adsorber à la surface des particules d'oxyde et induire une répulsion stérique qui s'ajoute à la répulsion électrostatique. La présence de ces polycations explique la stabilité des suspensions colloïdales de boehmite lorsque le pH diminue ou que la concentration en électrolytes augmente [11],[45] : la concentration critique d'agrégation augmente quand le pH diminue.

I.4 La rhéologie des suspensions colloïdales

La rhéologie est la science des écoulements. Cette partie traite donc de la déformation, γ , des matériaux sous l'application d'une contrainte, σ . La relation liant ces deux paramètres permet d'obtenir l'équation rhéologique d'état du matériau considéré :

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \qquad \qquad \acute{Equation 13}$$

où η est la viscosité du fluide et $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement :

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$$
. Équation 14

Les fluides newtoniens, comme l'eau, sont les plus simples à caractériser car la viscosité de tels fluides est constante. Le cas des suspensions colloïdales est plus complexe. En effet, les particules colloïdales peuvent interagir entre elles à des distances du même ordre de grandeur que leur taille selon diverses forces attractives ou répulsives. Les particules en suspension sont également soumises au mouvement brownien. Ces forces colloïdales ainsi que la concentration en particules et leur morphologie ont un impact important sur les propriétés rhéologiques des suspensions et notamment sur la viscosité, η (Pa \Box s), qui est une grandeur importante pour l'atoisation.

I.4.1 Comportements rhéologiques de suspensions colloïdales sous écoulement

Contrairement aux fluides newtoniens, l'écoulement des suspensions colloïdales, à une température donnée, dépend des conditions d'écoulement (σ ; $\dot{\gamma}$) et éventuellement du temps de la durée d'application des contraintes du liquide suspendant dans le cas d'un fluide thixotrope. Les propriétés d'écoulement de ces fluides dépendent aussi, comme présenté au paragraphe I.2.3.1, de la microstructure de la suspension [46], déterminée notamment par la nature des particules (tailles, formes) et leur concentration [47], mais aussi par les forces interparticulaires [48,49]. Selon leur microstructure, les suspensions peuvent présenter des comportements très différents face à un écoulement continu [37,50]. La Figure 12 présente les principaux types d'écoulements rencontrés pour des suspensions colloïdales.

- A très faible concentration les suspensions colloïdales peuvent présenter un comportement newtonien : $\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = cste$.
- Une suspension est rhéofluidifiante lorsque sa viscosité diminue avec l'augmentation du cisaillement imposé. Le comportement d'une telle suspension peut être décrit par une loi de puissance : σ = Kγ^j avec K le coefficient de consistance et j l'indice d'écoulement, j < 1. Ce type d'écoulement apparaît souvent dans le cas où les particules présentes en suspension s'alignent sous l'effet de la vitesse de cisaillement [51] ou lorsque la microstructure du fluide est modifiée par le cisaillement (déstructuration d'un réseau tridimensionnel par exemple).
- Dans le cas où le comportement rhéologique d'une suspension suit une loi de puissance où j > 1 le fluide est rhéoépaississant, c'est-à-dire que sa viscosité augmente avec le cisaillement imposé. Ce comportement est assez rare et peut se rencontrer dans le cas de suspensions très concentrées (suspensions concentrées de fécule de maïs, certains miels, ...)
- Les suspensions peuvent s'écouler après l'application d'une contrainte minimum τ_s en deçà de laquelle elles présentent un comportement de type solide. C'est le cas lorsque les particules sont organisées en réseau tridimensionnel. La contrainte seuil correspond à l'énergie minimale à fournir pour briser le réseau. On parle alors de fluide à seuil, et un des modèles utilisés pour décrire ces systèmes est le modèle d'Herschel-Bulckley : $\sigma = \sigma_s + K\gamma^j$.



Figure 12 : Rhéogrammes, en échelle linéaire de contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement, représentant les différents comportements observés pour des suspensions colloïdales

I.4.2 Transition liquide/gel de suspensions colloïdales

I.4.2.1 Définition rhéologique d'un gel colloïdal

Un gel colloïdal est une suspension colloïdale, composée en grande partie du liquide suspendant, présentant des comportements mou et ductile, voire jusqu'à dur et cassant. Les particules en suspension dans un gel forment un réseau tridimensionnel grâce aux interactions interparticulaires. Ces fluides sont viscoélastiques et caractérisés par leurs modules de conservation (ou élastique) G', et de perte (ou visqueux) G''. Un cisaillement oscillant permet de caractériser simplement les propriétés viscoélastiques des fluides par l'application d'une contrainte sinusoïdale de fréquence radiale ω (rad·s⁻¹), entraînant ainsi une déformation sinusoïdale de même pulsation :

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-i(\omega t + \delta)}.$$
 Équation 15

avec σ_0 l'amplitude maximale de la contrainte et δ le déphasage de la contrainte par rapport à la déformation γ .

La contrainte sinusoïdale peut également s'écrire en fonction des modules élastique et visqueux, respectivement G' et G'' :

$$\sigma(t) = \gamma_0 (G'(\omega) + iG''(\omega)).$$
 Équation 16

Un gel présentera un module élastique plus grand que son module visqueux : G' > G'', alors que pour les liquides, c'est la dissipation visqueuse qui l'emporte au cours de l'écoulement, ce qui se traduit par G' < G''.

En écoulement permanent, la présence d'un gel peut également se traduire par l'existence d'une contrainte seuil, σ_s , parfois difficilement accessible par la mesure [26].

I.4.2.2 Systèmes répulsifs et attractifs

Pour des suspensions colloïdales, il est possible de rencontrer deux types de systèmes : les systèmes répulsifs et les systèmes attractifs en fonction des interactions interparticulaires qui dominent au cœur du fluide.

I.4.2.2.1 Systèmes répulsifs

Dans ce cas, les interactions tendent à repousser les particules. De plus, les interactions répulsives entraînent une augmentation de la fraction volumique effective à l'origine d'une fraction volumique critique de gélification très faible. La transition liquide/gel apparaît lorsque les particules sont bloquées dans une configuration particulière liée à la présence de ses proches voisines et que la diffusion n'est plus possible, typiquement 64 % dans le cas de sphères dures.

Dans le cas de suspensions répulsives molles (modèles de sphère molles, ce qui est le cas des suspensions où l'on considère des particules qui interagissent via leurs doubles couches ioniques), lorsque l'on applique une contrainte montante, le système est d'abord dans un régime solide, induit par les particules « coincées » dans une configuration particulière. Avec l'augmentation de la contrainte, l'énergie apportée est suffisamment importante pour que les particules sortent de leur « cage d'interaction répulsive » et le système s'écoule alors comme un liquide. Ensuite, lors de l'application d'une contrainte descendante la courbe d'écoulement se superpose au régime liquide jusqu'au plateau de contrainte associé au seuil de contrainte en deçà duquel le matériau ne s'écoule plus. Le modèle d'Herschel-Bulckley, présenté Figure 13, semble le mieux décrire les rhéogrammes de suspensions colloïdales répulsives réelles [20,52].



Figure 13 : Allure de la courbe d'écoulement apparente d'une suspension répulsive sous l'application d'une contrainte montante puis descendante (sens des flèches) ; (inspiré de [52])

Ten Brinke *et al.* observent des rhéogrammes similaires à celui présenté ci-dessus pour des suspensions gélifiées de boehmite fibrillaire et de gibbsite plaquettaire [53]. Kleshkanoc *et al.* observent que des suspensions d'hectorite, particules d'argile en forme de lattes, à différentes concentrations, présentent un régime solide à très faible vitesse de cisaillement avant de commencer à s'écouler à partir d'une valeur de la contrainte qui dépend de la concentration. A 2,5 %m, la suspension s'écoule pour $\sigma = 20$ Pa alors que cette contrainte augmente à 50 Pa pour une suspension de fraction massique 3,5 % [54].

I.4.2.2.2 Systèmes attractifs

Dans le cas des systèmes attractifs, il existe un minimum secondaire de potentiel à relativement courte distance, où les particules sont maintenues à une certaine distance les unes des autres. Certains auteurs parlent d'agrégation faible, car les particules peuvent facilement s'extraire de cet état par agitation thermique ou mécanique [52]. La gélification de ces systèmes attractifs a lieu quand la suspension est remplie d'agrégats faiblement liés. Pour ces systèmes, plus les interactions attractives entre les agrégats sont fortes, plus la concentration critique de gélification est faible [20]. Un rhéogramme type de ces systèmes attractifs est présenté Figure 14.



Figure 14 : Allure de la courbe d'écoulement apparente d'un système attractif sous l'application d'une contrainte montante puis descendante (sens des flèches) ; (inspiré de [52])

Comme on peut le voir sur la figure ci-dessus, lors de l'application d'une contrainte montante puis descendante, le matériau est d'abord dans un régime solide. A partir d'une contrainte proche du seuil un lien entre une particule et ses voisines se brise. Autour de ce premier lien brisé la contrainte nécessaire à appliquer pour cisailler le matériau est plus faible qu'auparavant. En maintenant cette contrainte, d'autres liens se brisent alors autour de cette zone d'affaiblissement, entraînant l'apparition d'une zone de rupture de faible épaisseur : le matériau semble s'écouler et le seuil de contrainte est atteint. L'augmentation de la contrainte entraîne l'augmentation de l'épaisseur de la zone de rupture jusqu'à ce que toute l'épaisseur du matériau soit cisaillée. La rupture des liens au fur et à mesure de l'augmentation de la contrainte liquide. Quand la contrainte diminue, le matériau s'écoule (régime liquide) jusqu'à s'arrêter progressivement suite à la restauration des liens entre les particules. Cette restauration peut avoir lieu car le temps caractéristique de l'écoulement est suffisamment faible devant le temps de restauration des liens entre particules, contrairement au régime liquide [52].

I.4.2.3 Détermination de la transition liquide / gel

Que le système soit répulsif ou attractif, la viscosité apparente d'une suspension est fonction de la fraction volumique effective en sphères dures équivalentes ϕ_{eff} et il existe de nombreux modèles tels que les modèles d'Einstein, Quemada ou Krieger-Dougherty pour établir une relation entre ces deux paramètres. Chacun des modèles est adapté à un domaine défini de fraction volumique. Le modèle d'Einstein, $\eta_r = 1 + 2,5\phi$, s'applique à des suspensions très diluées de fractions volumiques inferieures à 1 % [55]. Pour des fractions volumiques supérieures à 5 %, le modèle de Batchelor s'écrit : $\eta = \eta_f (1 + 2,5\phi + 6,2\phi^2)$ [56]. Les modèles de Quemada et Krieger-Dougherty s'appliquent à des systèmes plus concentrés et s'écrivent de la façon suivante : $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_f} = \left[1 - \frac{\phi}{\phi_c}\right]^{-A}$, où η_f est la viscosité du fluide suspendant et ϕ_c la fraction volumique maximale d'empilement (fraction volumique critique). La constante A est égale à 2 dans le modèle de Quemada mais dépend des propriétés de la suspension pour le modèle de Krieger-Dougherty car A = $[\eta]\phi_c$ où $[\eta]$ est la viscosité intrinsèque de la suspension [57,58]. Ces modèles traduisent le fait que, dans le cas de suspensions, il existe une fraction volumique maximale, ϕ_c , pour laquelle l'empilement des particules est maximal. Lorsque $\phi \rightarrow \phi_c$ alors la viscosité relative diverge, comme on peut le voir Figure 15 [52,59]. A l'exception du modèle de Quemada qui ne prend pas en compte la géométrie des particules, les autres modèles cités plus haut sont définis pour des suspensions de particules sphériques [60].



Figure 15 : Graphe représentant la divergence de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique (ici basé sur le modèle de Krieger-Dougherty

Strenge et Bollmann ont étudié par rhéologie des suspensions de boehmite peptisée par l'acide nitrique afin d'évaluer la quantité d'acide nitrique nécessaire à l'obtention d'une suspension la plus concentrée possible et présentant une viscosité relativement faible. Ils montrent que pour une quantité d'acide trop faible, la viscosité diverge fortement, $\eta > 4,5$ Pa·s pour 41 % d'équivalent alumine ; si au contraire elle est trop importante, la viscosité diverge un peu moins rapidement pour une concentration proche de 41 % alors que pour une quantité optimale d'acide, à 42 % d'équivalent alumine, la viscosité augmente mais ne diverge pas. Le rapport $\frac{quantité HNO_3}{quantité Al_2O_3}$ optimal est autour de 6 % [61].

La détermination de la transition liquide/gel et l'étude des paramètres qui peuvent l'influencer permettent de trouver la meilleure formulation possible répondant à des problématiques industrielles, comme dans le cas de Strenge et Bollmann pour les supports de catalyseurs : limiter l'augmentation de la viscosité des suspensions tout en gardant une charge solide maximale.

I.5 Le séchage des suspensions colloïdales

Une étape critique de la préparation des supports catalytiques est le séchage des suspensions de boehmite, qui se fait par atomisation et nécessite que la suspension d'atomisation ne soit pas trop visqueuse afin de pouvoir être pompée.

I.5.1 Le séchage par atomisation

Le séchage par atomisation consiste à pulvériser une suspension sous forme de gouttelettes, le solvant s'évapore au contact d'un courant d'air chaud et les composants solides s'agglomèrent. Ce procédé de séchage permet d'obtenir une poudre à partir d'une suspension colloïdale, appelée suspension d'atomisation. La rapidité du séchage, combinée aux propriétés de la suspension permet d'obtenir une gamme de grains solides de formes variées, comme des sphères pleines, creuses, des grains toriques ou encore des grains en forme de champignons, bosselés ou fracturés [43,62,63].

L'atomisation de la suspension se fait grâce à différents dispositifs permettant la pulvérisation de la suspension sous forme de gouttelettes. Ces dispositifs peuvent être mécaniques (disques ou turbines rotatifs et buses hydrauliques ou pneumatiques), ou vibratoires (pointe ultra-sonique) [64,65]. Ils permettent d'obtenir un brouillard de gouttelettes plus ou moins fines selon le procédé choisi. Dans la chambre de séchage, où est pulvérisée la suspension, circule un gaz chaud. Au contact de ce courant chaud, un transfert de matière et de chaleur s'effectue entre le gaz et les gouttelettes de la suspension. Le solvant s'évapore et les particules colloïdales s'agglomèrent et forment des grains. La vitesse du courant de gaz chaud, ainsi que la vitesse initiale des gouttelettes et la gravité, associées aux dimensions de la chambre de séchage, conditionnent le temps de séjour des gouttelettes dans celle-ci. A la fin du procédé de séchage, les grains de solides sont séparés du courant de gaz

chaud et collectés par un dispositif de séparation solide / gaz, un cyclone par exemple [66]. Un dispositif de séchage par atomisation est représenté Figure 16.



Figure 16 : Sécheur par atomisation du hall pilote GMD-(IFPEN-Lyon)

Il existe principalement deux théories sur la façon dont une goutte de suspension sèche qui permettraient d'expliquer l'existence de grains sphériques et de grains déformés ou toriques.

La première hypothèse repose sur le fait que des instabilités hydrodynamiques et inertielles sont à l'origine des déformations des gouttelettes en cours de séchage, provoquant ainsi la formation de grain dont la morphologie dévie de la sphéricité [62,67–70]. La stabilité structurelle des gouttelettes dépend des forces inertielles et des effets de tension de surface. Les forces inertielles tendent à déformer les gouttelettes au cours de leur passage dans la chambre de séchage. Au contraire, les effets de tension de surface, liés aux forces thermocapillaires, visent à minimiser l'énergie de surface, favorisant une morphologie sphérique. D'après Iskandar [62], les effets de tension de surface peuvent aussi avoir pour conséquence la réorganisation des particules à la surface et au sein des gouttelettes par thermophorèse, thermocapillarité et microcirculation.

La stabilité structurelle des gouttelettes peut être évaluée par le nombre de Bond (rapport entre les forces gravitationnelles et les forces capillaires) :

$$Bo = \frac{4(\rho_l - \rho_g)gR_g^2}{F_c}$$
 Équation 17

où $\rho_l - \rho_g$ est la différence de masse volumique entre la suspension liquide et le gaz environnant, g est la constante d'accélération gravitationnelle, R_g le rayon des gouttelettes et F_c la tension interfaciale.

Quand Bo \rightarrow 0 les gouttelettes sont sphériques. En revanche lorsque β augmente les gouttelettes ont tendance à s'aplatir et se déformer [68].

L'autre hypothèse défend l'idée qu'une croûte viscoélastique peut se former au cours du séchage. Cette théorie ne prend pas en compte les instabilités hydrodynamiques ni les déformations initiales des gouttelettes mais seulement les comportements fluides et élastiques des gouttelettes de suspension au cours du temps. Selon ce postulat, au début du séchage, le solvant s'évapore à la surface des gouttelettes, et celles-ci rétrécissent de façon isotrope. L'apport de solvant à la surface se fait par diffusion-convection. Alors que le solvant s'évapore, les particules colloïdales se rapprochent les unes des autres et peuvent migrer vers la surface, de façon plus ou moins aisée en fonction de leur taille et de leur concentration dans la suspension initiale [43]. Cela peut provoquer l'apparition d'une « peau » viscoélastique à la surface des gouttelettes, peau qui est composée de particules plus ou moins compactées. L'évaporation du solvant se poursuit alors par capillarité ; le volume des gouttelettes continue de diminuer et des particules peuvent encore s'ajouter à cette peau viscoélastique, la rendant de plus en plus épaisse. Dans le cas où celle-ci garde ses propriétés de liquide viscoélastique tout au long du séchage, la surface des gouttelettes diminue tout en gardant une forme sphérique jusqu'à ce que la compacité des particules au sein de la gouttelette atteigne un maximum. Cependant, la formation de cette peau entrave de plus en plus la diffusion du solvant au fur et à mesure qu'elle s'épaissit et la pression capillaire augmente au sein de la gouttelette [71]. Or, si les forces capillaires atteignent une valeur critique et deviennent supérieures aux forces électrostatiques qui stabilisent les particules colloïdales dans la suspension, la nature de la coquille passe d'un fluide viscoélastique à un solide élastique, par transition liquide / gel [72]. Ce changement de nature de la coquille est à l'origine du phénomène « d'effondrement », ou d'invagination, qui donne lieu à la formation de grains craquelés, déformés, creux ou toriques. La gouttelette ne rétrécit plus de façon isotrope et des contraintes mécaniques internes (différence de pression) et externes (coquille élastique) entraînent de fortes distorsions à la surface des gouttelettes et la déformation élastique de la croûte devient alors favorable énergétiquement [65,67–75].

Le nombre de Péclet, Pe_{sech} , qui compare le temps de diffusion des particules par rapport au temps de séchage de la goutte, permet de prédire la formation ou non d'une coquille élastique et donc la possibilité d'apparition de déformations sur les grains formés et peut s'écrire de la façon suivante [76] :

$$Pe_{sech} = \frac{\tau_{diff}}{\tau_{sech}}.$$
 Équation 18

Soit pour des particules sphériques :

$$Pe_{sech} = \frac{\tau_{diff}}{\tau_{sech}} = \frac{R_g^2}{D\tau_{sech}}$$
 Équation 19

avec R_g le rayon de la goutte, D le coefficient de diffusion des particules et τ_{sech} le temps de séchage.

Si $Pe_{sech} \gg 1$, les particules sont transportées rapidement à la surface liquide / air des gouttes créant des gradients de concentration que la diffusion est trop lente à empêcher. Les grains obtenus sont alors plutôt creux. Selon l'épaisseur de la coquille, la possibilité d'avoir des grains bosselés ou toriques est élevée. Au contraire, pour un $Pe_{sech} \ll 1$ la vitesse de diffusion des particules est plus rapide ou du même ordre de grandeur que la vitesse de récession de la surface des gouttelettes. Les grains obtenus sont donc plutôt sphériques et homogènes en termes de densité de particules [66–70,73,76–78].

Durant le processus de séchage par atomisation il apparaît que plusieurs paramètres relatifs au procédé de séchage et à la composition de la suspension d'atomisation impactent fortement la forme des grains. Parmi ceux relatifs au procédé de séchage, on trouve notamment les débits et températures du gaz chaud et de la suspension. Tous ces paramètres peuvent être modifiés afin d'obtenir des grains de tailles ou de formes désirées [64,79,80]. La stabilité des gouttelettes et l'énergie nécessaire à la déformation de celles-ci dépendent également des caractéristiques physico-chimiques de la suspension d'atomisation.

La façon de faire sécher les gouttes a également un impact, notamment la vitesse de séchage, mais aussi le « lieu » de séchage de la goutte. En effet, les transitions morphologiques des gouttes sont différentes selon que la goutte est en lévitation dans un gaz, soit par onde acoustiques, soit par effet Leidenfrost [72,76] ou suspendue à une aiguille [81] ou encore déposée sur un support. Chacune de ses méthodes de séchage présente des

avantages et des inconvénients : les gouttes en lévitation ne sont pas complètement immobiles au cours du séchage, les gouttes suspendues au bout d'une aiguille peuvent continuer d'être alimentées par le contenu de l'aiguille, et comme pour les gouttes déposées, les interactions entre la goutte et le support peuvent avoir un impact sur la morphologie finale des grains [82– 84]. Au cours de cette thèse nous nous intéresserons à l'organisation interne des particules et aux phénomènes qui ont lieu au sein de la goutte au cours du séchage, c'est pour cela que par la suite nous nous intéresserons principalement au séchage contrôlé de gouttes déposées.

I.5.2 Le séchage de gouttes déposées de suspensions colloïdales

Il existe deux types extrêmes de séchage de gouttes déposées sur un support : le séchage à angle de contact constant et celui à surface de contact constante. Dans le premier cas, le volume de la goutte diminue de façon linéaire : c'est-à-dire que l'évolution de la morphologie de la goutte est isotrope et qu'il n'y a pas d'accroche de la ligne de contact sur le support (morphologie à géométrie sphérique conservée tout au long du séchage). Ce mode de séchage à angle de contact constant correspond au cas idéal d'un liquide en équilibre avec le support et le gaz environnant. Dans le second cas (séchage à surface de contact constante), l'évaporation du solvant se fait sans que la surface de contact n'évolue : la ligne triple de la goutte ne se déplace pas (on dit qu'elle est ancrée), en revanche les angles de contact diminuent dès le début du séchage. Il n'est cependant pas rare d'observer les deux phénomènes de façon simultanée ou discontinue [85].

Comme déjà mentionné, les propriétés des suspensions colloïdales dépendent de nombreux paramètres tels que :

- la concentration en particules,
- la taille et la forme des particules,
- la charge électrique des particules,
- la concentration et la nature des sels présents en suspension,
- la présence ou non d'additifs (dispersants, tensio-actifs...).

Ces paramètres ont un impact sur le mode de séchage de la suspension (angle de contact constant *vs.* surface de contact constante). L'impact de ces paramètres fait l'objet de ce paragraphe.

I.5.2.1 Impact de la concentration en particules

Le premier élément à prendre en compte est la concentration ou la fraction volumique des particules en suspension. De nombreux auteurs ont donc étudié l'influence de ce paramètre sur les autres propriétés physico-chimiques de la suspension et sur les caractéristiques des grains obtenus après séchage. En effet, Sen *et al.* (2009), [66], observent qu'une suspension colloïdale de concentration de 5 % produit des grains sphériques alors que des suspensions de concentration 1 et 2 % en colloïdes produisent des grains toriques. L'augmentation de la concentration peut aussi être à l'origine de grains plus gros et moins denses [67].

L'apparition d'une coquille est souvent mentionnée et semble être favorisée, selon certains auteurs, par deux facteurs principaux : la rapidité du séchage et la faible concentration de particules en suspension [66,70,86,87]. Cependant, d'autres auteurs observent également l'apparition d'une coquille, liée à la transition liquide / gel des suspensions colloïdales (ou transition vitreuse dans le cas des polymères) à la périphérie de la goutte pour des suspensions diluées ou non et un séchage lent (jusqu'1h). En réalité, ces observations peuvent être interprétées non pas en considérant le temps de séchage mais le nombre de Peclet : si celui-ci reste élevé alors la formation de cette coquille est favorisée. Ce sont les contraintes exercées sur cette coquille et la concentration initiale en particules qui sont en partie à l'origine de la déformation ou non des gouttes [71,74,88].

Pauchard *et al.* (2004) observent dans le cas du séchage de goutte de suspension de latex diluée ($\phi_{vol} < 0,22$) déposée sur un support hydrophobe que la goutte de suspension diluée commence par s'aplatir, puis se creuse jusqu'à former un tore par invagination (*Cf.* Figure 17). Il impute ce phénomène à des effets inertiels et à des gradients de pression, qui, additionnés à la formation d'une coquille élastique, peuvent provoquer une inversion de courbure au sommet de la goutte. Au fur et à mesure que son volume diminue, l'invagination s'accentue jusqu'à former un tore pour des suspensions suffisamment diluées. Pour des suspensions plus concentrées, le gradient de concentration près de la surface conduit à la formation d'une peau viscoélastique plus épaisse et plus rigide, ce qui limite les déformations, voire, fait complètement disparaître ce phénomène d'invagination [75].



Figure 17 : Photographies représentant différentes morphologies adoptées par des gouttes d'une suspension de latex au cours de son séchage, en fonction de la fraction volumique (décroissante). Ces gouttes sont déposées sur un support hydrophobe ; (tiré de [75])

D'autres auteurs ont étudié le séchage de gouttes de suspensions sur des supports hydrophiles et ont également observé que l'écart à la sphéricité et à l'homogénéité augmentait avec la diminution de la concentration en particules. En effet, Lebovka et al. ont étudié le séchage de gouttelettes de suspensions de Laponite déposées sur un support hydrophile, et ont observé l'apparition d'un dépôt du type tâche de café. Lebovka et al. expliquent l'apparition de ce phénomène en trois étapes. Premièrement, la goutte est entièrement liquide, le solvant s'évapore et les particules migrent vers le bord de la goutte jusqu'à atteindre une fraction volumique égale à celle de la transition liquide / gel formant un dépôt circulaire gélifié sur la périphérie de la goutte avant que celle-ci ne gélifie dans son ensemble. Pendant le séchage, la hauteur et la masse de la goutte évoluent quasi linéairement. Les auteurs observent également que l'apparition de cette « tâche de café » n'apparaît que pour des concentrations massiques initiales en Laponite inférieures à 1 %. L'épaisseur du cercle de la tâche de café augmente avec la concentration, jusqu'à 1 %. Au-delà de cette concentration, un dépôt en forme de dôme est obtenu. La concentration en particules a donc bien un effet sur les transitions morphologiques des gouttes au cours du séchage ainsi que sur la forme finale des grains secs [89].

Talbot observe la même chose et montre également qu'en maîtrisant la concentration en particules de Laponite et la vitesse d'apparition de la transition liquide / gel, donc la vitesse de séchage, il est possible d'obtenir un dépôt de particules plat et sphérique sans effet « tâche de café », ni de dôme [90].

I.5.2.2 Impact de la taille et de la forme des particules

La taille et la forme des particules ont une place de choix dans les éléments déterminant les caractéristiques des grains. En effet, de la taille des particules dépend le nombre de Péclet, Équation 19, par l'intermédiaire du coefficient de diffusion, de formule :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \qquad \qquad \acute{Equation 20}$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité de la suspension et R_h le rayon hydrodynamique des particules des particules. Il en résulte que plus les particules sont grandes plus le nombre de Péclet, Pe_{sech} , est grand [70]. En modifiant la taille des particules, il est donc possible de faire varier $P_{e,sech}$ pour que ce nombre adimensionnel soit très grand devant l'unité, et avoir des grains creux, ou très petit devant 1 pour avoir des grains sphériques et homogènes.

Il a également été montré que l'utilisation de suspensions à base de particules ou espèces colloïdales de tailles significativement différentes (deux populations de tailles distinctes par exemple), impacte la forme et la texture des grains. Sen *et al.* (2012) observent que, pour une suspension de particules de silice de 10-15 nm de diamètre, en présence de micelles de tensio-actifs de 3-4 nm de diamètre, la surface externe des grains est plus riche en grosses particules, alors que la surface interne est riche en petites micelles qui ont pu se déplacer plus facilement du centre vers l'extérieur des gouttelettes [73].

Bahahdur montre avec des suspensions de silice que l'agencement des particules au sein des gouttelettes a un impact sur la morphologie et la porosité finales des grains. Or, la taille et la forme des particules (sphères ou particules anisotropes) ainsi que la concentration déterminent la compacité maximale, et donc, *in fine*, la morphologie des grains [67].

Dugyala en 2014 et Zhao en 2015 ont fait sécher des gouttes de suspensions de particules aciculaires sur un support. Lorsque la suspension est stable, en séchant, la goutte forme un anneau (effet « tâche de café »), dont les particules sont alignées parallèlement à la surface de la goutte [91,92]. Selon la taille, le rapport d'anisométrie des particules, la concentration et le taux d'évaporation du solvant, la largeur de la zone dans laquelle les particules sont alignées varie peu, en revanche l'ordre de position des particules peut être

différent. Considérant des suspensions de cylindres de silice de fractions volumiques comparables de l'ordre $7 \cdot 10^{-5}$, pour un rapport d'aspect de 4, les particules sont agencées selon un ordre smectique alors que pour des particules d'aspect de 10 et 15 on observe un ordre nématique à la périphérie de la « tâche de café » [91].

Ces auteurs, comme d'autres, ont également remarqué l'impact des interactions interparticulaires sur la formation de ce dépôt et les morphologie des grains secs [93].

I.5.2.3 Impact des interactions interparticulaires

Les suspensions contiennent souvent des additifs (sels, dispersants, tensio-actifs, ...) qui modifient les interactions interparticulaires afin d'obtenir la viscosité et la stabilité optimales, tout en augmentant la charge solide [94]. Lorsque les interactions interparticulaires sont telles que les suspensions colloïdales ne sont pas agrégées, c'est-à-dire qu'il n'y a pas ou peu de floculation ou de sédimentation. Certains auteurs (Filiatre, Bertrand, Mahdjoub et Takahashi) observent la formation de grains secs creux pour des systèmes colloïdaux différents (alumine, zircone stabilisée avec de l'oxyde d'yttrium). Selon Mahdjoub et Bertrand, dans les cas où la sédimentation est présente, l'épaisseur de la croûte des grains creux est proportionnelle au taux de sédimentation : plus le taux de sédimentation est élevé plus la coquille est épaisse. A l'inverse, pour ces mêmes systèmes mais floculés, les grains obtenus sont plutôt pleins, sphériques et homogènes et peuvent présenter une large distribution de pores selon la distribution de taille des flocs [43,63,95–97].

Au vu de l'importance des interactions électrostatiques sur la stabilité de la suspension et la forme des grains, il semble intéressant de voir l'effet d'ajout d'électrolytes aux suspensions. L'addition d'électrolytes à une suspension entraîne la diminution des forces électrostatiques en écrantant les charges de surface des particules ; la longueur de Debye des particules diminue. L'ajout d'électrolytes, ou la modification du pH, peut donc altérer la stabilité de la suspension en fonction de la concentration en sels ajoutés. Au cours du séchage, les concentrations en électrolytes et en particules augmentent, les particules se rapprochent et les forces attractives de Van der Waals peuvent devenir dominantes, favorisant l'agglomération des particules [43,98]. Ainsi, d'après Sen *et al.*, l'ajout d'électrolytes peut permettre de contrôler la morphologie et la porosité des grains [70]. De son côté Lintingre montre qu'il est possible de prédire des zones de déformation des gouttelettes séchant par effet Leidenfrost en fonction de la force ionique, ainsi que le temps nécessaire à l'apparition des déformations [76]. Lyonnard *et al.* observent qu'une suspension de particules d'oxyde de titane sans sels, bien dispersée, est à l'origine de grains fragmentés, creux et toriques alors que dans une suspension floculée suite à l'addition de sels, les grains obtenus sont sphériques et pleins comme expliqué Figure 18. Lyonnard *et al.* remarquent également que, dans le cas où aucun électrolyte n'est ajouté, une augmentation de la concentration en particules colloïdales provoque une diminution de la porosité. A l'inverse, en présence de sel, l'augmentation de la concentration de la pores est plutôt indépendante de la concentration en particules et en électrolytes [98].



Figure 18 : Schéma de l'arrangement des particules avec ou sans sel au cours du séchage par atomisation de suspensions et les clichés SEM des grains obtenus à partir de suspension de TiO_2 avec ou sans sel ; (inspiré de [98])

Dugyala et Basavaraj [91] ont étudié comment la modification des interactions entre colloïdes anisotropes impacte la morphologie d'une goutte séchée sur un support. Ces auteurs ont ainsi mis en évidence que l'effet « tâche de café » était observé uniquement lorsque les forces interparticulaires étaient fortement répulsives. Au contraire, lorsque les forces sont attractives, le séchage des colloïdes conduit à un dépôt uniforme. Ces interactions fortement répulsives entre les particules peuvent s'affaiblir ou devenir partiellement attractives par simple augmentation de la force ionique du système. De même Zhao *et al.* [92] observent que l'alignement des particules au cours du séchage d'une goutte de suspension d'halloysite

anisotrope dépend fortement de la charge des particules. L'ajout de sel dans cette suspension détruit l'orientation des nanotubes d'argile de la même façon que la diminution du pH qui amène à l'obtention d'un potentiel zéta $|\xi| < 30 \text{ mV}$.

I.5.3 Bilan

Le séchage par atomisation consiste à pulvériser une suspension dont le solvant s'évapore et les composants solides s'agglomèrent au contact d'un courant d'air chaud dans une chambre de séchage. Ce procédé de séchage permet d'obtenir une poudre à partir d'une suspension d'atomisation. Combiné aux propriétés de la suspension et à la rapidité du séchage, ce procédé permet d'obtenir une gamme de grains solides, de tailles et de formes variées.

Deux théories principales se complètent sur le mode de séchage des gouttes de suspensions colloïdales. La première traite des instabilités thermodynamiques qui influent sur la forme des gouttelettes en cours de séchage, soit en les déformant sous l'action externe de forces inertielles, soit en favorisant la réorganisation des particules au sein des gouttelettes. Le nombre de Bond, β , permet d'évaluer la stabilité des gouttelettes pendant le séchage. La deuxième théorie se base sur la formation, ou non, d'une « peau » viscoélastique en périphérie des gouttelettes de façon isotrope jusqu'à ce que la compacité maximum des particules soit atteinte. Les grains ainsi produits sont plutôt sphériques, pleins et homogènes. Dans le cas où cette peau viscoélastique subit une transition liquide / gel au cours du séchage, alors les gouttelettes peuvent se déformer et se creuser produisant des grains hétérogènes et non sphériques. Le nombre de Péclet, Pe_{sech}, permet de prédire si les gouttelettes risquent de se déformer ou non pendant le séchage.

Les propriétés des grains, telles que leur morphologie, leur porosité et leurs caractéristiques mécaniques, dépendent des propriétés du procédé de séchage (atomisation, dépôt sur un support hydrophile ou hydrophobe...) et des propriétés de la suspension :

- concentration en particules,
- tailles et formes des particules,
- interactions inter-particulaires au sein de la suspension.

A partir de la revue bibliographique réalisée, les effets de ces paramètres sur la morphologie des grains obtenus sont résumés *Figure 19*.



Figure 19 : Bilan des effets des différents paramètres du séchage par atomisation sur la formation des grains

Ces paramètres impactent également l'organisation des particules au sein du grain résultant en induisant un ordre d'orientation ou de position, ce qui permet de produire des grains de porosités différentes par exemple.

I.6 Conclusion

Les études réalisées sur les suspensions de particules sphériques, d'alumine et de silice principalement, permettent de mettre en avant les différents paramètres physico-chimiques qui pilotent les propriétés d'écoulement et qui peuvent être à l'origine de morphologies variées de grains, suite à une étape de séchage par atomisation.

Les connaissances sur les suspensions colloïdales permettent d'appréhender les interactions interparticulaires en jeu ainsi que l'évolution des systèmes en fonction de différents paramètres comme la fraction volumique ou la force ionique par l'intermédiaire de diagrammes de phase. La rhéologie se révèle être un outil intéressant pour caractériser les suspensions et aider ainsi à l'élaboration du diagramme de phase, notamment en permettant la détermination de la transition liquide/gel. Lorsqu'une suspension sèche, la fraction volumique et la concentration en électrolytes augmentent, modifiant ainsi les propriétés physico-chimiques du système et donc son comportement rhéologique.

Bien qu'aujourd'hui il n'existe pas d'étude sur le séchage par atomisation de suspensions de boehmite plaquettaires anisotropes, ni de diagramme de phase de ce type de système, on trouve des données sur des suspensions de boehmite et sur des suspensions de particules argileuses plaquettaires.

Certains auteurs ont cherché à comprendre l'impact de particules anisotropes sur le séchage de goutte de suspension, cependant, il ne s'agit pas de séchage par atomisation mais d'observation au cours du temps de gouttes en lévitation, suspendues ou déposées sur divers supports. Il a néanmoins été observé que certains résultats, comme l'impact de la concentration sur la forme finale des grains, étaient comparables pour différentes méthodes de séchage.

Nous avons vu en introduction que les suspensions de boehmite gélifient pour des fractions volumiques assez faibles, ce qui pose problème pour l'étape de séchage par atomisation dans la production des supports catalytiques. Les systèmes de boehmite étudiés au cours de cette thèse sont mal connus : il est donc nécessaire de mieux les caractériser pour comprendre cette gélification précoce. Puisque les propriétés des particules et des suspensions ont un fort impact sur le séchage de suspensions colloïdales, dans la suite du manuscrit nous allons nous attacher à étudier les particules de boehmite présentes en suspension (tailles et rapport d'aspect) mais aussi le comportement rhéologique des suspensions. L'élaboration du diagramme de phase de ces systèmes est un moyen de caractériser les suspensions, notamment en termes d'interactions et d'organisation structurale des particules; cela permettra également de situer la ou les zones du diagramme où les suspensions sont les plus susceptibles d'être à l'origine des grains désirés après séchage. Enfin, le séchage de suspensions choisies en conséquence est étudié de deux façons : l'étude d'une densification douce dans des conditions d'équilibre thermodynamique pour observer l'effet du retrait de l'eau d'une suspension sur une ligne de force ionique constante dans le diagramme de phase, et l'examen du séchage de gouttes de suspensions déposées dans des conditions où Pesech > 1 pour observer les transitions morphologiques externes de la goutte et les changements de son organisation interne.

Chapitre II : Production et caractérisation des systèmes d'étude

Dans le cadre de cette thèse, deux boehmites industrielles issues de synthèses différentes sont étudiées et comparées. Une des deux boehmites se trouve sous forme de gâteau de filtration, la seconde est une poudre. Les protocoles de préparation de suspensions de ces deux boehmites sont distincts et font l'objet de la première partie de ce chapitre.

La deuxième partie du chapitre traite de la caractérisation des particules de boehmite présentes en suspensions via le couplage de différentes techniques analytiques : la diffusion dynamique de la lumière, DLS, la diffusion des rayons X aux petits angles, SAXS, la microscopie électronique en transmission, MET, et la tomographie électronique. Cette étape est importante car, comme cela a été présenté au chapitre précédent, les caractéristiques comme la taille et la forme des particules conditionnent les propriétés physico-chimiques des fluides colloïdaux.

II.1 Spécificités des boehmites utilisées

Deux boehmites différentes sont utilisées au cours de cette étude visant à comprendre l'origine du phénomène de gélification précoce et à mettre en corrélation les propriétés des poudres après séchage avec celles des suspensions initiales. Ces deux boehmites sont dénommées B7 et Pural SB3.

L'objet d'étude de cette thèse est la partie dispersibles des suspensions de boehmite. La dispersibilité est quantifiée par l'indice de dispersibilité. L'indice de dipsersibilité d'une suspension de boehmite contenant 10 %m. équivalent alumine et 10 %m. d'acide nitrique, est définie de la façon suivante :

$$ID = \frac{m_{4000}^{10}(Al_2O_3)}{m_i(Al_2O_3)}.$$
 Équation 21

 $m_{4000}^{10}(Al_2O_3)$ représente la masse en boehmite (exprimée en équivalent Al_2O_3) présente dans le surnageant obtenu par centrifugation à 4000 g pendant 10 minutes et $m_i(Al_2O_3)$, la masse de boehmite initialement présente dans cette suspension, exprimée elle aussi en équivalent alumine.

II.1.1 Boehmite B7

Cette boehmite est une boehmite industrielle IFPEN, nommée B7 dans ce rapport. Elle est différente des boehmites utilisées lors d'autres études fondamentales (comme la Pural SB3, complètement dispersible, ou les boehmites qui forment des agrégats fibrillaires utilisées par l'équipe du laboratoire Van't Hoff de l'Université d'Utrech [99]). Elle est synthétisée par précipitation de sels d'aluminium. Les cristallites de boehmite ainsi obtenues sont de type plutôt plaquettaire de forme octogonale (cf Figure 20) dont les dimensions sont les suivantes $D_a = 1,6$ nm, $D_b = 2,4$ nm, $D_c = 0,8$ nm et $D_d = 2,8$ nm [14].



Figure 20 : Modèle morphologique d'une cristallite de boehmite. Da, Db, Dc et Dd constituent les arêtes de la cristallite. La face (010) est la surface basale, les autres faces constituent les surfaces latérales [14,15]

La poudre de boehmite B7 n'est pas dispersible à 100 %. La Figure 21 montre une image obtenue par MET champ clair de poudre de la boehmite B7 étudiée dans cette thèse et sur laquelle on remarque des agrégats en forme de lattes, enchevêtrés les uns dans les autres. D'après ce cliché MET, les dimensions des particules ont été estimées : la longueur des lattes varie de 20 à 70 nm environ et la largeur à plat, varie d'environ 4 à 20 nm. L'épaisseur de la tranche est d'environ 2 à 8 nm.



Figure 21 : Photographie MET de poudre de boehmite B7. Photographie obtenue sur un MET JEOL 2100F à 200 kV

Les résultats de la diffraction aux rayons X du gâteau de boehmite B7 séché à 80 °C, présentés Figure 22, montrent que l'échantillon contient principalement de la boehmite

(AlOOH) en rouge mais aussi des traces d'hydroxydes d'aluminium type gibbsite et bayérite (Al(OH)₃) en vert et bleu respectivement.



Figure 22 : Diffractogramme de la poudre de boehmite B7

L'analyse élémentaire par spectrométrie à plasma inductif (ICP) montre que la boehmite contient des impuretés : 286 ppm de sodium, moins de 300 ppm de chlore et 0,12 % de soufre.

II.1.2 Boehmite Pural SB3

La Pural SB3 est une boehmite commerciale de grande pureté produite par Sasol. Elle est synthétisée par hydrolyse d'alcoolate d'aluminium selon le procédé Ziegler. Elle est dispersible, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de sédimentation observée lorsque cette poudre de boehmite est mise en suspension. La morphologie anisotrope de ces particules est proche de celles de boehmites plaquettaires. De nombreux travaux ont été réalisés sur cette boehmite et les diffractogrammes obtenus en DRX se superposent [16] et donnent comme dimensions pour la cristallite élémentaire : $3 \times 10 \times 11$ nm [12]. Comme vu dans le chapitre précédent (I.1.2) Karouia trouve plutôt que la cristallite élémentaire d'une boehmite de type Pural SB3 aurait la même forme que la boehmite B7 mais avec des dimensions plus petites : $D_a = 0,5$ nm, $D_b = 2,4$ nm, $D_c = 0,5$ nm et $D_d = 2,5$ nm [14,15]. A partir du pic d'indices (120) obtenu par DRX sur sa Pural SB3, Sasol annonce une taille de cristallite de 5 nm sans plus de précision sur la forme des particules, ce qui conforte l'hypothèse de Karouia. Comme attendu de par sa synthèse, cette boehmite contient très peu d'impuretés : 20 ppm d'oxyde de sodium. Les deux boehmites étudiées dans cette étude sont volontairement proches : cristallites de type plaquettaire avec une faible anisométrie mais présentant des différences notables concernant entre autres leur capacité à se disperser en suspension.

II.2 Préparation des phases dispersibles de l'étude

La phase dispersible d'une poudre est la partie de cette poudre pour laquelle, une fois celle-ci mise dans un solvant, les grains solides se dispersent sous la forme de particules colloïdales dans la phase liquide¹. La phase dispersible se disperse donc sous la forme d'une phase stable (ou métastable) sur les échelles de temps d'intérêt. Au contraire, on appelle phase non dispersible la fraction de la poudre qui reste sous forme de grains de taille micrométrique (de quelques micromètres à plusieurs centaines de micromètres) ; une fois cette phase non dispersible mise dans un solvant, elle sédimente. De manière à pouvoir mener ces travaux de recherche sur les suspensions des boehmites industrielles sélectionnées, il a été décidé d'étudier uniquement les suspensions de particules issues de la phase dispersible c'est-à-dire des suspensions stables, sans particules qui sédimentent (dont la présence aurait compliqué l'étude de ces suspensions). Les suspensions étudiées au cours de cette thèse sont qualifiées de suspensions « modèles » par opposition aux suspensions « industrielles » constituées à la fois de particules browniennes et non browniennes.



Figure 23 : Schéma d'une suspension contenant des particules qui sédimentent au cours du temps (correspondant à la phase non dispersible de la poudre) et des particules colloïdales qui restent en suspension et sont issues de la phase dispersible de la poudre

Une poudre de boehmite est constituée d'une phase dispersible et non dispersible, en proportions variables suivant le type de synthèse et les conditions de peptisation de la poudre. Par exemple, la boehmite SB3 est une boehmite dite dispersible : une fois dispersée dans une

¹ Par abus de langage on appelle « phase dispersible » cette fraction colloïdale des suspensions de boehmite.

eau acide, 99 % de la masse de la poudre de SB3 restent en suspension. Au contraire, pour la boehmite B7 (obtenue par précipitation de sels d'aluminium), entre 10 et 70 % de la masse de poudre se dispersent suivant les conditions physico-chimiques mises en œuvre pour la dispersion. Pour préparer des suspensions constituées de particules colloïdales avec des caractéristiques similaires à celles des particules présentes dans une suspension d'atomisation industrielle (et qui sont issues de la phase dispersible de cette boehmite IFPEN), plusieurs protocoles ont été testés, suite à la caractérisation de la phase dispersible de la suspension d'atomisation d'atomisation. Afin que l'étude soit réalisable, nous avons également cherché des protocoles de préparation des suspensions « modèles » avec de bons rendements permettant de maximiser la quantité de boehmite colloïdales dans ces suspensions.

Pour résumer, les critères retenus pour sélectionner le protocole optimal sont la taille des particules colloïdales en suspension et le rendement en boehmite.

Dans le cas de la Pural SB3 (dispersible à 99 % [1]), l'objectif supplémentaire était de trouver les conditions de peptisation de la boehmite de façon à obtenir une suspension constituée principalement de cristallites élémentaires. Un seul protocole a été testé, ce protocole présentant des conditions bien plus sévères que celles testées pour la B7 ainsi que celles du protocole utilisé par Fauchadour au cours de sa thèse [1].

II.2.1 Matériels et méthodes

II.2.1.1 Produits

Les suspensions « modèles » des boehmites – qui ont été décrites plus haut – sont préparées à partir de la peptisation d'un unique lot de gâteau de filtration industriel dans le cas de la boehmite B7, ou de poudre pour la Pural SB3, par une solution d'acide nitrique. L'acide nitrique utilisé est celui commercialisé par VWR, sa concentration est à 68 % en volume. L'eau utilisée est fournie par un système milli Q de chez Millipore (résistivité 18M Ω /cm). En sortie d'appareil, l'eau est filtrée sur une membrane d'une porosité de 0,22 µm. L'eau et l'acide contiennent quelques impuretés (Na, Mg, Ca, SO₄, Cl, PO₄, Fe, As, Mn, Pb), dont la quantité pour chacune est inférieure à 2 ppm.

Comme mentionné auparavant, l'un des critères pour le choix du protocole de préparation des suspensions étant la taille des particules, une méthodologie a donc été mise en

place pour déterminer les tailles des objets en suspension. Cette caractérisation se fait par diffusion dynamique de la lumière.

II.2.1.2 Caractérisation par diffusion dynamique de la lumière (DLS pour Dynamic Light Scattering)

Des mesures de diffusion dynamique de la lumière sont menées afin d'obtenir les tailles des particules dispersées. La méthode et les généralités de cette technique sont présentées plus loin dans ce chapitre (voir paragraphe II.2.1.2).

Les observations en DLS sont menées sur des phases dispersées placées dans des cuves en polystyrène. Les échantillons sont filtrés sur des filtres à 0,2 µm pour éviter toute présence d'impuretés. Afin de s'assurer que les interactions entre particules sont négligeables, les résultats obtenus pour une suspension sont comparés avec ceux d'une dilution (généralement par dix) de ce même échantillon. Si les échantillons sont identiques, cela signifie que les interactions sont négligeables. Dans le cas où ils ne le sont pas, une seconde dilution est réalisée et le nouvel échantillon dilué obtenu est analysé. Si les résultats sont identiques à la première dilution, c'est que les interactions sont devenues négligeables et que les résultats de la première dilution peuvent être pris en compte. Sinon, les dilutions se succèdent jusqu'à ce que deux échantillons de dilution consécutive présentent les mêmes résultats ; on caractérise alors l'échantillon le plus concentré des deux car il s'agit de celui qui produit le plus de signal. Ces observations sont réalisées dans le but d'obtenir les tailles des particules en suspension et savoir si les suspensions sont polydisperses.

II.2.2 Production de « phases dispersibles » de boehmite B7

Comme déjà mentionné, plusieurs protocoles de production de phases dispersibles de la boehmite B7 ont été étudiés afin de trouver une méthode permettant de produire une phase dispersible proche de celle existant dans une suspension d'atomisation, mais en améliorant le rendement en boehmite. En effet, lorsque l'on peptise le gâteau de boehmite industrielle, toute la matière n'est pas complétement dispersée et de gros agrégats sédimentent, et une partie de la boehmite est dissoute. Nous avons donc étudié trois protocoles de production de phase dispersible avec trois rapport AlOOH / HNO₃ différents :

- 140 g·L⁻¹ AlOOH et 3 g·L⁻¹ d'acide ; protocole correspondant à une suspension d'atomisation industrielle,
- 128 g·L⁻¹ AlOOH et 10 g·L⁻¹ d'acide,
- $128 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ AlOOH et 20 g $\cdot \text{L}^{-1}$ d'acide.

II.2.2.1 Suspension d'atomisation industrielle

Pour produire une phase dispersible modèle de la boehmite B7 semblable à celle d'une suspension d'atomisation, nous avons commencé par caractériser cette dernière. Pour cela, une suspension d'atomisation est préparée au laboratoire à partir d'un gâteau industriel de boehmite B7. Industriellement, les suspensions d'atomisation sont préparées à partir de 140 g·L⁻¹ de boehmite et de 3 g·L⁻¹ d'acide nitrique HNO₃.

Au laboratoire, la boehmite est ajoutée à la solution acide sous agitation au barreau aimanté. L'évolution du pH est suivie au cours du temps. Lorsque le pH de la suspension est constant après plusieurs heures d'agitation, une partie de la suspension est centrifugée à 4000 g pendant 4 h. On récupère le surnageant S1, qui représente la phase dispersible. La suspension S1 est turbide et hétérogène : des mesures DLS sont impossibles sur ce surnageant. Une partie de S1 est donc centrifugée à 12000 g pendant 4 h. Cette opération fournit un surnageant 2, dont une partie est centrifugée à 20000 g pendant 4 h. Sont ensuite étudiées les caractéristiques physico-chimiques de chaque surnageant ainsi que de la suspension d'atomisation : pH, concentration en boehmite (présentée en fraction volumique, ϕ) et indice de dispersibilité du surnageant 1 (4000 g). La taille des particules en suspension est étudiée par diffusion dynamique de la lumière (DLS). Les résultats obtenus sont présentés Figure 24.


Figure 24 : Récapitulatif des résultats de caractérisation d'une suspension d'atomisation de la boehmite B7, dont l'aspect, le pH et la fraction volumique des suspensions, la concentration en aluminium [A1] pour la suspension mère et qui est identique pour les suspensions centrifugées ainsi que les diamètres hydrodynamiques des particules obtenus en DLS et l'indice de dispersibilité ID du surnageant 1

Les pH de la suspension d'atomisation ainsi que des surnageants sont de l'ordre de 5-6. A ces pH, des mesures réalisées précédemment à IFPEN sur des suspensions dispersées ont montré que le potentiel zêta de la boehmite B7 est de l'ordre de + 30 mV. De façon générale, pour les suspensions colloïdales, on considère qu'au-delà de 30 mV la suspension est stable et qu'en deçà elle est instable. Pour les suspensions de boehmite on se situe donc à la limite de stabilité.

Les mesures de DLS montrent la présence de deux populations de particules de diamètres hydrodynamiques de l'ordre de 10 - 15 nm et 40 - 45 nm. Le surnageant 3, suffisamment limpide et dilué, permet de mettre en évidence une troisième population de particules d'un diamètre hydrodynamique de l'ordre de 5 nm. D'après ces mesures DLS, la phase dispersible S1 serait composée de particules très polydisperses. En effet, elle contient des particules de quelques dizaines de nanomètres (10-15 nm et 40-45 nm) ainsi que de très petites particules de 5 nm, et des particules bien plus grosses qui sédimentent, comme en

attestent les résultats obtenus par Turbiscan présentés Figure 25. La transmission en haut du tube, repéré par la cote à 60 mm, est de 100 %, alors qu'au fond du tube, la transmission après trois semaines est de 80 %.



Figure 25 : Evolution de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de la hauteur du tube après 3 semaines pour une suspension d'atomisation centrifugée à 4000 g

Ce protocole de préparation présente l'avantage de produire une phase dispersible telle qu'elle existe dans la suspension d'atomisation. Cependant, il est à noter ici que ce protocole possède plusieurs inconvénients majeurs. Cette suspension contient des particules qui sédimentent, ce qui pose problème pour la mise en place du stress osmotique et l'étude des suspensions par rhéologie notamment. De plus, le rendement en boehmite est très faible, *e.g.* la quantité de boehmite présente en suspension après la première centrifugation est très faible devant la quantité introduite initialement ; seulement 18 % de la boehmite sont conservés dans le surnageant 1. Ce protocole expérimental n'est pas viable pour la préparation des volumes de boehmite nécessaires à la réalisation de cette étude.

D'autres protocoles de préparation de phases dispersibles ont donc été testés avec pour objectif d'obtenir des tailles de particules similaires à celles présentes dans la suspension d'atomisation avec une augmentation de la quantité de phase dispersible.

A IFPEN, la dispersibilité d'une suspension de boehmite est définie par l'indice de dispersibilité *ID* du surnageant centrifugé à 4000 g pendant 10 minutes d'une suspension à 128 g·L⁻¹ AlOOH et 10 g·L⁻¹ d'acide nitrique [1]. Le premier protocole testé au cours de la thèse pour la production de phase dispersible modèle correspond donc à la préparation et à l'étude d'une suspension de boehmite B7 à 128 g·L⁻¹ AlOOH et 10 g·L⁻¹ d'acide nitrique.

II.2.2.2 Protocole à 128 g·L⁻¹ AlOOH et 10 g·L⁻¹ d'acide nitrique

Cette suspension est préparée de la même manière que la suspension d'atomisation, pour une concentration en boehmite de 128 g·L⁻¹ et 10 g·L⁻¹ d'acide nitrique initialement. Une fois le pH de la suspension à l'équilibre (~ 5 h), une partie de la suspension mère est centrifugée pendant 4 h à 4000 g pour donner un surnageant S1. Une partie du surnageant 1 est centrifugée à 20000 g pendant 16 h conduisant au surnageant S2. Un surnageant supplémentaire (S2') est obtenu à partir du surnageant 1 après une centrifugation à 12000 g pendant 4 h. Sur chaque surnageant ainsi que sur la suspension mère on cherche à déterminer les mêmes caractéristiques que pour la suspension d'atomisation.

Les mesures DLS montrent la présence de trois populations de particules pour chaque surnageant. Les surnageants S2 et S2' présentent des populations de particules de tailles semblables, dont les diamètres hydrodynamiques sont de l'ordre de 5, 25 et 70-90 nm. Contrairement au surnageant 2 de la suspension d'atomisation, il est possible de déterminer 3 populations de particules dans S2 et S2', qui sont un peu plus grandes que pour la suspension d'atomisation. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous, Figure 26.



Figure 26 : Récapitulatif des résultats de caractérisation du protocole à 128 g $\cdot L^{-1}$ de boehmite et 10 g. L^{-1} d'acide nitrique

Les phases dispersibles obtenues à partir de ce protocole présentent des similitudes avec celles de la suspension d'atomisation. De plus, la phase dispersible obtenue après centrifugation à 4000 g contient plus de 40 % de la boehmite introduite initialement.

II.2.2.3 Protocole 128 g·L⁻¹ AlOOH et 20 g·L⁻¹ d'acide nitrique

Un autre protocole à 128 g·L⁻¹ AlOOH et 20 g·L⁻¹ d'acide nitrique est étudié avec les mêmes objectifs que précédemment : tailles, pH, concentration en boehmite... Les résultats sont présentés Figure 27. L'intérêt de ce protocole était de voir si une augmentation importante de la concentration d'acide nitrique permettait de disperser une part plus importante de boehmite par rapport à la quantité initiale introduite.



Figure 27 : Récapitulatif des résultats de caractérisation du protocole à 128 g $\cdot L^{-1}$ de boehmite et 20 g. L^{-1} d'acide nitrique

Nous avons constaté que la quantité d'acide dans ce protocole est trop importante. En effet, comme exposé dans le premier chapitre, la boehmite se dissout en partie au cours de la peptisation, entraînant une importante augmentation de la concentration en espèces aluminiques ([Al] > 37 mM) et donc une augmentation de la force ionique, I. Ici cette augmentation est trop importante car la suspension mère et le surnageant 1 prennent en masse. La fraction volumique en boehmite récupérée dans le surnageant 2 est très faible. Ce protocole ne présente pas d'intérêt pour la production d'une phase dispersible de boehmite modèle.

Pour préparer les suspensions « modèles », nous avons donc retenu le protocole correspondant à celui utilisé pour mesurer l'indice de dispersibilité des boehmites.

Suite à ces tests, voyant l'impact possible de la dissolution de la boehmite au cours de la peptisation nous avons mis en place un suivi de l'évolution de la dissolution de la boehmite sur une suspension peptisée à 128 g·L⁻¹ AlOOH et 10 g·L⁻¹ d'acide nitrique.

II.2.2.4 Suivi de la dissolution de la boehmite

Au cours de la peptisation, la boehmite se dissout. Afin d'évaluer la quantité d'aluminium passée en solution suite à cette dissolution, les suspensions sont ultrafiltrées et les filtrats analysés par spectrométrie d'absorption atomique ou à plasma à couplage induit (ICP). L'ultrafiltration s'effectue dans de petites cellules de filtration amicon[®], avec des filtres Millipore Ultracel[®], en cellulose régénérée, de seuil de coupure 5 kDa sous 3 bars [7]. Afin de s'assurer que les ultra-filtrations sont bien réalisées, *i.e.* qu'aucune particule de boehmite n'a traversé le filtre (ce qui aurait pour conséquence de fausser la concentration en aluminium), les filtrats sont observés en diffusion dynamique de lumière. Si le faisceau lumineux n'est pas diffusé à travers l'échantillon, le système ne contient plus de particules solides et la filtration est un succès : la concentration en aluminium déterminée correspond ainsi à la concentration en ions aluminium en solution et non à des particules de boehmite.

Une partie du surnageant 1 d'une suspension de boehmite B7 peptisée selon le protocole à 128 g·L⁻¹ AlOOH et 10 g·L⁻¹ d'acide nitrique est ultra-filtrée à intervalles de temps réguliers sur plus de deux mois, après que son pH a été légèrement augmenté (de 3,8 à 4,1) par dilution à l'eau distillée. Les résultats de spectrométrie obtenus sur les filtrats montrent qu'à pH = 4,1 il n'y pas de variation de concentration en ions aluminium comme présenté Figure 28.



Figure 28 : Courbe représentant l'évolution de la concentration en aluminium au cours du temps

II.2.2.5 Production de « phase dispersible » de boehmite Pural SB3

Les conditions de peptisation utilisées pour la Pural SB3 sont volontairement plus sévères, car l'on souhaite produire des particules qui soient des cristallites élémentaires de boehmite, dont la forme idéalisée est celle d'un prisme à base rectangulaire [100]. Cependant, afin d'éviter la prise en masse de la suspension due à la dissolution de la boehmite, la quantité initiale de Pural SB3 est faible. Cette suspension est préparée pour une concentration en boehmite de 14 g·L⁻¹ et 4 g·L⁻¹ d'acide nitrique initialement. Une fois le pH à l'équilibre après \approx 6 semaines, la suspension mère est centrifugée pendant 4 h à 20000 g. Le surnageant obtenu correspond à la phase dispersible de l'étude. Les résultats relatifs à cette peptisation sont présentés Figure 29.



Figure 29 : Récapitulatif des caractérisations du protocole de peptisation de la Pural SB3

Les résultats de DLS montrent que la phase dispersible est légèrement polydisperse car elle présente trois populations de particules. La grande majorité des particules présentes en suspension sont des particules dont le diamètre hydrodynamique d_h est autour de 5 nm. Il y a également une population de particules de quelques dizaines de nanomètres de diamètre ($d_h \sim 40$ nm). La limite entre le culot et le surnageant après la centrifugation n'est pas bien définie, il faut donc veiller à ne prélèver que le surnagent sinon, de gros agrégats peuvent y être étectés.

II.2.3 Bilan

Les résultats de pH, des fractions volumiques et des tailles des particules des phases dispersibles obtenus pour chaque protocole sont répertoriés Tableau 1.

	Suspension d'atomisation B7	Boehmite B7 128 g·L ⁻¹	Boehmite B7 128 g·L ⁻¹	Pural SB3
		AIOOH 10 g·L ⁻¹ HNO ₃	AlOOH 20 g·L ⁻¹ HNO ₃	
рН	5,4	3.8	3.5	3.5
φ (4000g)	2,8 %	2,3 %	3,7 %	-
φ (12000g)	0,19 %	1,35 %	-	0,5 % (2000g)
DLS, d _h en nm (20000g)	3 - 15 - 45	5 - 25 - 65	5 - 30 - 100	5 - 40 - 100
Rendement en boehmite (4000g)	26 %	44 %	74 %	-

Tableau 1 : Récapitulatif des résultats des quatre protocoles de production de phasedispersible des boehmites B7 et Pural SB3

Le surnageant centrifugé à 12000 g de la suspension d'atomisation, qui représente notre référence industrielle, présente un pH plus élevé et une fraction volumique d'un ordre de grandeur plus faible que pour les autres protocoles. En revanche, la taille des particules présentes dans les phases dispersibles des différents protocoles est comparable. Pour chaque échantillon, à une centrifugation de 20000 g, on met en évidence par DLS trois populations de taille :

- une petite population de particules autour de 3 à 5 nm,
- une population moyenne aux alentours de 15 30 nm,
- une grande population, au-delà de 55 nm, si on ne tient pas compte du protocole 128 g·L⁻¹ AlOOH, 20 g·L⁻¹ HNO₃.

Nous avons retenu le protocole 128 g·L⁻¹ AlOOH et 10 g·L⁻¹ HNO₃ pour préparer nos suspensions modèles de boehmite pour la similitude des distributions en taille des particules avec la suspension d'atomisation et le rendement acceptable, la phase dispersible en question correspondant au surnageant S2', après une centrifugation à 12000 g (cf. Figure 26).

En ce qui concerne la Pural SB3, nous n'avons pas réussi à produire une phase dispersible uniquement constituée de cristallites élémentaires de boehmite mais la grande majorité des particules présentes en suspensions est suffisamment petite pour penser que la suspension est constituée en grande partie de ces cristallites.

II.3 Caractérisation des particules en suspension

Le protocole de production de la phase dispersible modèle étant maintenant déterminé, diverses analyses sont menées pour caractériser la morphologie et la taille des particules. Afin d'avoir accès à la forme et aux dimensions des particules, il est nécessaire d'avoir recours à des techniques complémentaires à la diffusion dynamique de la lumière (DLS), comme la diffusion statique de la lumière (SLS), la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) ainsi que la microscopie électronique en transmission (MET) ou encore la tomographie électronique. La figure suivante représente les domaines de tailles sondées par les différentes techniques d'analyse utilisées au cours de cette étude.



Figure 30 : Echelle des tailles de la matière sondées

II.3.1 Caractérisation par diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La diffusion de la lumière a été développée à la fin du 19^{ème} siècle, avec les expériences de Tyndall sur les aérosols en 1869 et la théorie de Rayleigh (1871-1881) à laquelle Mie, Einstein, Smoluchowski et Debye ont également contribué. A partir des années 1970, les avancées techniques concernant les sources laser, le développement de corrélateurs et de photomultiplicateurs ont permis d'observer les fluctuations d'intensité de la lumière, donnant ainsi accès au caractère dynamique de la diffusion de lumière (ou DLS pour Dynamic Light Scattering). La DLS s'est depuis répandue comme un outil de recherche et d'analyse de systèmes variés, allant des cristaux liquides aux suspensions colloïdales, en passant par des systèmes biologiques. L'un des avantages de la diffusion de lumière est qu'elle est une

technique non destructive, qui ne nécessite pas de grande quantité d'échantillon (typiquement ~ 0,5 mL) [101].

II.3.1.1 Principe



Figure 31 : Schéma de principe de la DLS

Comme représenté Figure 31, un faisceau laser traverse la suspension et interagit de façon quasi-élastique avec les particules présentes. Le détecteur enregistre, pour un angle fixe de diffusion θ , les fluctuations temporelles de l'intensité diffusée I. Le corrélateur construit la fonction d'autocorrélation temporelle, G₂, de l'intensité diffusée. Cette fonction d'autocorrélation s'écrit :

$$G_2(\Delta t; q) = \langle I_{(t)} I_{(t+\Delta t)} \rangle$$
 Équation 22

où $\langle \rangle$ désigne une moyenne temporelle, I(t) l'intensité de la lumière diffusée au temps t, I(t+ Δ t) l'intensité diffusée à l'intervalle de temps de Δ t et q le vecteur d'onde.

D'après le théorème de Siegert, la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée dépend du module de la fonction d'autocorrélation normalisée du champ électrique g_1 :

$$G_2(\tau, q) = \alpha + \beta g_1^{2}(\tau, q) \qquad \text{Équation 23}$$

avec α la ligne de base et β le facteur de corrélation. Le vecteur d'onde q dépend de l'angle de diffusion et s'écrit :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda_0} n \sin\frac{\theta}{2} \qquad \qquad \acute{Equation 24}$$

63

où n rend compte de l'indice de réfraction du milieu et λ_0 est la longueur d'onde de la source lumineuse dans le vide.

Dans le cas d'une suspension diluée de particules browniennes et monodisperses, la relaxation de la fonction d'autocorrélation du champ électrique suit une décroissance exponentielle :

$$g_1(\tau) = \exp(-Dq^2\tau).$$
 Équation 25

Dans le cas de suspensions polydisperses, g₁ peut être décomposée en une somme d'exponentielles décroissantes, on a donc :

$$g_1(\tau) = \sum_i A_i \exp(-D_i q^2 \tau) \qquad \acute{Equation 26}$$

avec A_i la contribution en intensité diffusée des particules de la population i [102,103].

Pour une suspension de particules sphériques sans interaction et exempte de sédimentation, la relation de Stokes-Einstein donne accès au diamètre hydrodynamique, d_h , à partir de la connaissance du coefficient de diffusion D des particules :

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_h}.$$
 Équation 20

II.3.1.2 Dispositif expérimental

Les mesures de DLS ont été réalisées, dans cette étude, avec un dispositif de diffusion de lumière fibrée construit par la société Cordouan Technologies. La longueur d'onde λ_0 de la diode laser utilisée est de 635 nm et l'angle d'observation est $\theta = 90^\circ$. La puissance lumineuse est réglée en fonction de la diffusion produite par l'échantillon afin de rester dans le domaine de linéarité du photodétecteur. Les données sont ensuite analysées par le logiciel nanoQ, basé sur les algorithmes d'inversion des cumulants et de Padé-Laplace [104]. Le montage utilisé pour ces mesures de DLS est présenté Figure 32.



Figure 32 : Photographie du montage DLS

II.3.1.3 Méthode

La détermination des tailles des particules en suspension est réalisée grâce à une analyse statistique de ces particules. Des acquisitions de 10 minutes sont réalisées sur une durée totale de 4 h soit 24 acquisitions. La somme de toutes ces courbes d'autocorrélation construit une courbe d'autocorrélation maîtresse qui présente un bruit réduit. A la fin de cette analyse statistique on récupère une dispersion statistique des tailles observées dans l'échantillon par inversion discrète et normalisée des corrélogrammes obtenus pour chaque acquisition. On admet généralement 10 % d'erreur de répétabilité sur le coefficient de diffusion.

Pour rappel, les phases modèles étudiées sont les surnageants de centrifugation ; le seuil de coupure à 12000 g, pour des particules de boehmite sphériques et denses ($\rho = 3035 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), apparaît pour un diamètre de l'ordre 90 nm. Le seuil de coupure par centrifugation, dans notre cas, n'est pas bien défini car la séparation entre le surnageant et le culot de centrifugation n'est pas nette et reste à l'appréciation de l'expérimentateur ; il peut donc subsister des particules un peu plus grandes dans le surnageant. De plus, les particules concernées dans l'étude sont poreuses, le seuil de coupure à 90 nm de diamètre est sousestimé (si l'on considère des particules de densité deux fois plus faible, on obtient un seuil de coupure pour un diamètre de 127 nm). L'histogramme des diamètres hydrodynamiques observés sur une suspension de boehmite centrifugée à 12000 g est présenté Figure 33. On



observe qu'il existe très peu de particules de diamètre supérieur à 100 nm et toutes sont inférieures à 200 nm.

Figure 33 : Histogramme en intensité de la dispersion des tailles de particules d'une suspension de boehmite B7centrifugée à 12000 g

On peut considérer que toutes les particules d'un diamètre supérieur à une centaine de nanomètres de diamètre, ont été éliminées par centrifugation. A partir de ce constat et afin d'éliminer la présence de toutes impuretés, généralement de très grande taille (plusieurs centaines de nanomètres à quelques micromètres), qui auraient pu être introduites au cours de la préparation de l'échantillon, les suspensions de boehmite sont filtrées à 0,2 µm sur des filtres seringue à membrane de cellulose régénérée de chez Corning. La filtration à 0,2 µm élimine donc seulement les impuretés présentes dans l'eau ou dues à la verrerie. Pour s'assurer que ce protocole de préparation définit une référence pour l'analyse en DLS, de l'eau milliQ filtrée à 0,2 µm est analysée par DLS. Le résultat obtenu est présenté Figure 34. L'échantillon diffuse peu, alors que le laser est au maximum de sa puissance, ~ 50 mW, mais surtout la courbe d'autocorrélation ne relaxe pas ; l'intensité moyenne enregistrée par le détecteur est de 350 kHz, ce qui est très faible et correspond à la diffusion du laser sur les différents dioptres de la cellule contenant l'échantillon. L'échantillon ne contient donc pas d'impuretés mobiles. La méthode de préparation par filtration des échantillons est ainsi validée pour le domaine de tailles suivant : $d_h \in [1; 200]$ nm.



Figure 34 : Courbe d'autocorrélation normée de l'eau

II.3.1.4 Résultats de la DLS pour la boehmite B7

La phase dispersible modèle de boehmite B7 est donc filtrée avant d'être analysée et, comme en atteste les histogrammes Figure 35 et Figure 36, l'échantillon est polydisperse. Les barres bleues représentent les tailles obtenues à partir de l'inversion discrète de la courbe d'autocorrélation maîtresse représentée Figure 35 b).



Figure 35 : Histogramme des tailles a) obtenues à partir de la courbe d'autocorrélation maîtresse b) d'un échantillon de B7 filtrée à 0,2 µm

Les barres vertes, Figure 36, représentent la dispersion statistique des mesures de diamètre des 24 acquisitions de 10 minutes. Pour cet échantillon, qui diffuse beaucoup plus que l'eau, l'intensité diffusée moyenne enregistrée par le détecteur est de l'ordre de 2000 kHz, ce qui est supérieur d'environ une décade par rapport à la mesure sur l'eau (350 kHz). Les données issues de la relaxation des courbes d'autocorrélation, sont ici représentées en

intensité diffusée normée. Trois populations de particules apparaissent Figure 35 et Figure 36 :

- des particules de petite taille : $3 < d_h < 6$ nm,
- des particules de taille médiane : $10 < d_h < 30$ nm,
- de grandes particules : $50 < d_h < 100$ nm.



Figure 36 : Histogramme en intensité de la dispersion des tailles de particules de la boehmite B7

L'intensité diffusée est très sensible à la taille des particules [105]. En effet, dans les conditions de Rayleigh ($d_h < \frac{\lambda}{10}$), ce qui est le cas ici, on a :

$$I(q) = I_0 \cdot \frac{16\pi^4 d_h^6}{r^2 \lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)^2$$
 Équation 27

avec I et I₀ respectivement, les intensités diffusée et incidente et n l'indice de réfraction de la particule [103]. Du fait que $I \propto d_h^6$ les grosses particules ont un impact beaucoup plus important que les petites sur l'intensité totale diffusée, ce qui ne reflète pas la concentration en nombre des différentes populations de tailles de particules présentes en suspension. De plus, l'intensité diffusée par les grosses particules est souvent si importante que l'intensité diffusée par les petites est parfois partiellement écrantée par le bruit et l'algorithme de Padé ne parvient pas à déterminer de temps caractéristique associé à cette population de particules.

Dans le cas de la suspension dont le corrélogramme est montré Figure 35 b), la population majoritaire en nombre, et de loin, est la population de particules de quelques

nanomètres de diamètre hydrodynamique (3 à 6 nm) comme on peut le voir Figure 37. Il est donc nécessaire de s'assurer de la validité du petit pic d'intensité observé aux temps courts.



Figure 37 : Histogramme en nombre de la dispersion des tailles de particules de la boehmite B7

II.3.1.4.1 Validation d'une population correspondant à une faible intensité diffusée II.3.1.4.1.1 Intensité du signal

Etant donné la faible intensité attribuée à la plus petite taille de particules, il est nécessaire de vérifier que celle-ci est bien distincte du bruit résiduel. Pour cela, il faut vérifier que $\frac{I_{signal}}{I_{bruit}} > 5$. Dans le cas de la courbe maîtresse de cette phase dispersible (cf. Figure 38), le bruit résiduel maximum crête à crête est de 0,002 alors que l'intensité attribuée à la plus petite population de particules est de 0,03. Cette intensité diffusée, d'une décade supérieure, sort donc très largement du bruit de mesure ; elle est donc bien validée comme un signal distinct.

II.3.1.4.1.2 Forme particulière des résidus

La courbe du bruit résiduel Figure 38 c) est la somme de toutes les contributions physiques qui peuvent perturber la mesure des fluctuations d'intensité dues aux mouvements browniens des particules. L'oscillation observée Figure 38 c) est due à la source lumineuse. En effet, la faible longueur de cavité de la diode laser est à l'origine d'un bruit non aléatoire qui possède une signature particulière. Celle-ci est mise en exergue sur la courbe maîtresse, qui prend en compte cette contribution fixe dans le signal du bruit, car cumulée n fois,

contrairement au bruit aléatoire environnant qui lui décroît comme $\sqrt{n} = 4,9$ (ici le nombre d'acquisitions n = 24).



Figure 38 : Histogramme de l'intensité de la courbe maîtresse, a), avec le tableau des valeurs d'intensité et de taille de la courbe maîtresse, b), et le graphe du bruit résiduel, c)

On peut voir, Figure 39, que la contribution particulière de la source est moins visible dans le cas d'une acquisition unique, en revanche on remarque que la ligne de base de la courbe maîtresse présente deux fois moins de bruit Figure 38.



Figure 39 : Histogramme des tailles a), courbe du bruit résiduel b) et courbe d'autocorrélation c) d'une acquisition unique d'une phase dispersible de B7

Cette contribution de la diode laser n'affecte pas les données ni leur qualité. En effet, le temps caractéristique extrait d'une exponentielle décroissante pour une particule de 4 nm de $d_h \text{ est} : \frac{1}{2Dq^2} = 54 \ \mu\text{s}$ et l'approximation du temps caractéristique maximal de la signature de la diode laser est du même ordre de grandeur (~ 50 \mu s). La comparaison entre la contribution de la diode laser et celle de particules de $d_h = 4$ nm est représentée Figure 40.



Figure 40 : Comparaison des contributions liées à la diode laser en bleu et des contributions théoriques liées à une population de particules de $d_h = 4$ nm en rouge

On en conclut donc que, de par son intensité 10 fois plus faible, la contribution liée à la diode laser ne peut pas être à l'origine du pic d'intensité observé Figure 38 lié à une population de particules de petit diamètre hydrodynamique de l'ordre de 4 nm.

II.3.1.4.2 Effet de l'anisotropie des particules

A partir des résultats de diffraction X de la boehmite B7, on sait que la cristallite élémentaire a une « épaisseur » de 2,6 \pm 0,3 nm selon le plan de Miller (020). Des études antérieures concernant la boehmite B7 [4,12,13] montrent que les cristallites élémentaires comme leurs agrégats présentent une anisotropie (faible dans le cas des cristallites, plus importante pour certains agrégats). La question à propos de la direction du déplacement de la particule s'est donc posée, afin d'être certain que la petite taille observée ne correspondait pas au coefficient de diffusion translationnel D2, représenté Figure 41 a), associé à la direction particulière liée à la plus petite dimension de la particule. Dans le cas qui nous occupe, la taille de la « boîte d'observation » des fluctuations liées aux mouvements des particules dans l'espace réel est très grande devant les dimensions de la particule :

$$\frac{2\pi}{q} \sim 675 \text{ nm} \gg 3 \text{ nm}.$$
 Équation 28

Le trajet parcouru par la particule dans ce volume est grand et donne un coefficient de diffusion moyenné dans toutes les directions \overline{D} représenté Figure 41 b). La petite taille observée n'est donc pas liée à la plus petite dimension des particules mais correspond bien à de petites particules de 3 à 6 nm de diamètre hydrodynamique.



Figure 41 : Représentation des coefficients de diffusion associés à des déplacements dans des directions particulières d'une particule anisotrope a), et du mouvement brownien de cette particule dans la « boîte d'observation »

La phase dispersible modèle de la boehmite B7 est donc majoritairement constituée de petites particules dont les dimensions sont proches de celles obtenues en DRX par Karouia [14], auxquelles s'ajoutent en moindres proportions de petits et grands agrégats de diamètres hydrodynamiques moyens de l'ordre de 25 et 70 nm. De ce fait, on peut penser que la grande

majorité des particules en suspension est constituée de cristallites élémentaires uniques, ou quelques cristallites agrégées.

II.3.1.5 Résultats de la DLS pour la Pural SB3

Une phase dispersible modèle de Pural SB3 a été analysée par diffusion dynamique de la lumière de la même façon que la boehmite B7 et l'histogramme en intensité est présenté Figure 42.



Figure 42 : Histogramme en intensité de la dispersion des tailles de particules de la boehmite Pural SB3

A partir de cet histogramme, on remarque que trois populations de tailles se distinguent. Comme pour la boehmite B7, on retrouve une population de petite taille de diamètre hydrodynamique autour de 2 à 3 nm, une population médiane de d_h compris entre 15 et 30 nm et une population de particules plus grandes dont le d_h est compris entre 50 et 100 nm. De même que pour la boehmite B7, et comme on peut le voir Figure 43, la population majoritaire est celle des plus petites particules. Au vu du diamètre hydrodynamique de l'ordre de 3 nm, on peut penser qu'il s'agit de cristallites élémentaires. La diffraction X de la Pural SB3 nous conforte dans ce sens ; en effet, à partir du diffractogramme de la Pural SB3 on obtient une épaisseur de 2,5 nm et une largeur de 7 nm pour la cristallite élémentaire, avec un faible coefficient d'anisotropie (2,8), [16].



Figure 43 : Histogramme en nombre de la dispersion des tailles d'une phase dispersible modèle de la boehmite Pural SB3

Ces premières données sur la taille des particules présentes dans les phases dispersibles modèles des boehmites B7 ou de Pural SB3 doivent être confrontées à d'autres techniques d'analyse, qui donneront également des informations supplémentaires, notamment sur les dimensions des particules et leur forme.

II.3.2 Caractérisation par diffusion aux petits angles, des rayons X, SAXS, et de la lumière, SLS (Static Light Scattering)

La diffusion des rayons X aux petits angles est une technique analytique dont Guinier est un des pionniers en France [106] ; les premières recherches sur cette technique ont débuté à la fin des années 1920 et concernaient surtout les colloïdes de charbon et les fibres naturelles, principalement la cellulose. La théorie concernant la diffusion est relativement ancienne mais l'instrumentation en diffusion des rayons X n'a cessé d'évoluer jusqu'à aujourd'hui, ce qui en fait une technique largement utilisée pour l'étude de systèmes colloïdaux. En effet, il s'agit d'une technique permettant d'explorer le système d'étude sur plusieurs échelles (du nanomètre au micromètre). De plus, la diffusion des rayons X est une technique non destructive et les propriétés physico-chimiques des échantillons ne sont pas altérées. Elle permet de fournir des données physiques quantitatives moyennées sur l'ensemble de l'échantillon, que celui-ci soit dilué ou concentré. Il est également possible d'observer l'échantillon sous différentes contraintes : en pression et température, sous atmosphère contrôlée, sous cisaillement... [107].

II.3.2.1 Principe de la mesure

La diffusion des rayons X aux petits angles permet de caractériser les systèmes colloïdaux en déterminant la taille, la forme et les interactions entre les objets en suspension. L'échantillon placé dans un capillaire est éclairé par un faisceau de rayons X d'une longueur d'onde λ monochromatique. Les rayons X entrent en interaction avec les électrons de l'échantillon. L'intensité diffusée engendrée par les interactions élastiques avec les atomes de l'échantillon correspond à des fluctuations de densités électroniques dans le cas des rayons X. Elle est mesurée par le détecteur placé derrière l'échantillon. Les variations d'intensité dépendent de l'angle de diffusion et on cherche à étudier l'intensité diffusée, I, en fonction de la direction de l'angle de diffusion θ , ou du vecteur d'onde q défini précédemment et représenté, Figure 44, comme $\vec{q} = \vec{K} - \vec{K_0}$. L'inverse du vecteur d'onde, q⁻¹, représente la longueur sondée dans l'espace direct ; observer l'intensité diffusée pour $q \in [10^{-3}, 1]$ nm⁻¹ revient à analyser la matière dans l'espace direct sur des dimensions comprises entre 1 nm et 1 µm. Dans le cas de suspensions colloïdales, l'intensité diffusée s'écrit de la façon suivante [108] :

$$I(q) = \phi V_p P(q) S(q) \Delta \rho^2$$
 Équation 29

avec V_p le volume d'une particule, P(q) le facteur de forme d'une particule qui décrit l'objet (taille et polydispersité), S(q) le facteur de structure de l'ensemble de l'échantillon qui décrit l'organisation structurale de l'échantillon, celle-ci résultant des interactions entre les particules, et $\Delta \rho$ la différence de longueur de diffusion entre les différentes phases constitutives de l'échantillon.

La quantité qui caractérise l'interaction rayonnement-matière est la section efficace :

$$\frac{\Phi(\theta)}{\Phi_{\rm t}} = \frac{{\rm d}\sigma}{{\rm d}\Omega}(q) = I(q) \qquad \qquad \acute{Equation 30}$$

où $\Phi(\theta)$ est le flux diffusé dans la direction θ , Φ_t le flux transmis et $\frac{d\sigma}{d\Omega}(q)$ la section différentielle de diffusion en fonction de 2 θ ; celle-ci correspond en fait à l'intensité diffusée I(q) à l'angle 2 θ et dans l'angle solide d Ω représentés Figure 44 [109].



Figure 44 : Schéma de principe de diffusion des rayons X, avec $\overrightarrow{K_0}$ la direction du rayonnement incident, \overrightarrow{K} la direction du rayonnement diffusé, et \overrightarrow{q} le vecteur d'onde [109]

II.3.2.2 Dispositif expérimental

Le banc SAXS d'IFPEN est constitué d'une source S de rayons X à anticathode tournante en cuivre qui fournit un faisceau de rayons X divergent et polychromatique d'une puissance de 800 W. Un miroir multicouche et elliptique permet de rendre ce faisceau parallèle et monochromatique ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418$ Å). Le faisceau, de section 1 mm², passe ensuite entre deux fentes afin de sélectionner une portion de faisceau plus petite. Ce faisceau parallèle vient éclairer l'échantillon placé devant un détecteur 2D. Au centre de ce détecteur est placé un « beam stop » qui permet de protéger le détecteur du faisceau direct. La distance L entre l'échantillon et le détecteur peut varier de 50 à 200 cm permettant de balayer une large gamme de valeurs de q (6×10⁻² à 7 nm⁻¹).

II.3.2.3 Analyse des spectres

L'allure d'un spectre de diffusion apporte de nombreuses informations sur la composition du système d'étude. Dans le cas d'un échantillon ne contenant qu'un soluté dans un solvant, des particules de boehmite dans de l'eau par exemple, il est possible, à partir de l'aire sous la courbe $I(q)q^2 = f(q)$, de retrouver la fraction volumique des particules quelle que soit leur organisation :

$$Q \equiv \int_0^\infty I_n(q)q^2 dq = 2\pi^2 \phi_{vol}(1-\phi)(\Delta\rho)^2 \qquad \text{Équation 31}$$

avec Q l'invariant, $I_n(q)$ l'intensité normée et $\Delta \rho$ la différence de longueur de diffusion entre les particules et le avec Q l'invariant solvant.

D'autre part, un spectre de diffusion présente trois grands domaines de vecteur de diffusion qui correspondent à une fenêtre d'observation différente dans la structure de l'échantillon étudié. Ces différentes fenêtres d'observations sont représentées par des cercles de couleurs différentes Figure 45, représentant une suspension de particules définies et identiques [107].



Figure 45 : Exemple d'une suspension de particules particulières avec les dimensions rapportées aux particules correspondant aux trois domaines observables en SAXS [110]

Dans le domaine de vecteurs d'onde élevés jusqu'à q_{max}, nommé domaine de Porod, on sonde des distances petites par rapport à la taille des objets diffusants ; il s'agit du domaine entouré en rouge Figure 45. Dans cette gamme de vecteurs d'onde on étudie l'interface entre la particule diffusante et le solvant. La représentation de Porod : I(q)q⁴ = f(q) permet de mettre en avant un plateau lorsque q→∞. Ce plateau est caractéristique de la nature de l'interface diffusante et permet dans certaines conditions, de remonter à la surface spécifique des objets S_{spé} :

$$K = \lim_{q \to \infty} I(q)q^4 = 2\pi \Delta \rho^2 \rho S_{sp\acute{e}}$$
 Équation 32

avec ρ la masse volumique des objets diffusants [111].

La loi de Porod est bien observée lorsque la différence de densité entre le solvant et l'objet diffusant est nette. Si au contraire la différence de densité entre le solvant et l'objet est continue sur une certaine distance, l'interface est diffuse, moins marquée. Lorsque l'on quitte le domaine de Porod, c'est la plus petite dimension de la matière qui commence à être sondée : e_p est de l'ordre de $\frac{\pi}{a}$.

- Le domaine de vecteurs d'onde intermédiaires aussi appelé domaine de Debye, correspond à une plus grande fenêtre d'observation, de l'ordre de la taille d'un élément constitutif de la structure de l'échantillon. Ce régime de vecteur de diffusion correspond au facteur de forme P(q) des éléments constitutifs du système et est représenté par le cercle vert Figure 45. Lorsque l'intensité diffusée suit une loi de puissance en q⁻¹ dans ce domaine intermédiaire, les particules en présence sont des objets à 1 dimension de type cylindrique ou fibrillaire ; si I(q) suit une loi de puissance en q⁻², alors les particules sont des objets 2D de type lattes ou plaquettes. Un domaine suivant une loi de puissance en q^{-df} avec d^f ∈ [2;3] peut représenter des objets de dimension fractale d^f.
- Le domaine des faibles vecteurs de diffusion correspond à une échelle d'observation plus grande que les éléments constitutifs du système et permet une vision plus globale de l'échantillon ; il est entouré en bleu Figure 45. C'est dans ce domaine que l'on étudie les corrélations entre les particules grâce au facteur de structure S(q).

En régime concentré $S(q) \neq 1$ et les particules sont en interaction. Dans le cas d'interactions répulsives, S(q) permet d'obtenir la distance moyenne d'interaction entre particules, l_c .

En régime dilué, S(q) = 1 et il est possible selon les capacités du dispositif expérimental d'observer un plateau sur le spectre d'intensité diffusée. Dans ce cas, il existe plusieurs modèles permettant d'extraire la moyenne en Z du rayon de giration R_{gyr} à partir de la partie linéaire du spectre aux faibles vecteurs d'onde. La représentation de Guinier : $ln(I(q)) = f(q^2)$, permet d'obtenir R_{gyr} avec l'équation ci-dessous.

$$\ln\frac{I(q)}{I(0)} = -\frac{R_{gyr}^2}{3}q^2.$$
 Équation 33

L'autre modèle utilisé pour déterminer le rayon de giration moyen de particules d'une suspension colloïdale est le modèle de Zimm, basé sur l'égalité suivante :

$$\frac{1}{I(q)} = \frac{1}{I(0)} \left(1 + q^2 \frac{R_{gyr}^2}{3} \right).$$
 Équation 34

La zone de validité des modèles de Zimm et Guinier est définie par la condition suivante : $qR_{gyr} < 1$.

A partir de l'intensité mesurée aux très petits angles $I(q\rightarrow 0)$, en régime dilué et connaissant la fraction volumique grâce soit à l'invariant soit par une mesure indépendante, on a accès au volume moyen en poids des particules présentes en suspension. En effet, dans ces conditions P(q) = 1 et S(q) = 1, on a donc :

$$V_p = \frac{I(q \to 0)}{\phi \Delta \rho^2}.$$
 Équation 35

II.3.2.4 Résultats concernant la boehmite B7

Une suspension de boehmite B7 (exactement le même échantillon que celui dont les résultats en diffusion de lumière sont présentés en II.3.1.4), diluée dix fois de façon à obtenir une suspension de fraction volumique $\phi = 0,1$ % pour rendre toute interaction entre les particules négligeable, est analysée par diffusion de rayons X aux petits angles. Le spectre obtenu Figure 46 ne présente pas d'oscillation, signe que les particules en suspensions ne sont pas monodisperses, même pour une dimension particulière. Il se décompose en trois domaines.



Figure 46 : Graphe représentant l'évolution de l'intensité diffusée I(q) en fonction du vecteur de diffusion d'une suspension de boehmite B7 de fraction volumique $\phi = 0,1$ %

• Dans le domaine de Porod, l'intensité $I_n(q)$, exprimée en échelle normée par le contraste et la fraction volumique en particules, suit parfaitement une loi de puissance en q⁻⁴. Cela indique que l'interface entre la particule et le solvant est bien définie et lisse. Ce domaine commence pour q ~1 nm⁻¹ qui correspond au début du plateau de la représentation de Porod, Figure 47 ; les dimensions sondées d_s dans l'espace direct sont comprises entre 0,2 et 1 nm. On déduit du début du plateau que l'épaisseur (plus petite dimension) des particules en suspension est de l'ordre de 3 nm. La valeur de I(q)q⁴ donne une surface spécifique de 533 m²·g.



Figure 47 : Représentation de Porod de l'intensité diffusée absolue d'une phase dispersible modèle de boehmite B7 de fraction volumique $\phi = 0,1 \%$

- Pour des valeurs du vecteur de diffusion q comprises entre q ≈ 0,1 et q ≈ 1 nm⁻¹, soit d_s ∈ [1, 10] nm, l'intensité varie en q⁻². Une variation de l'intensité en q⁻² est généralement attribuée à la présence d'objets diffusants de forme plaquettaire.
- Dans le cas de la boehmite B7, le plateau de Guinier est difficilement observable aux faibles vecteurs d'onde ; seule l'amorce du plateau semble visible. Dans ce régime où les dimensions sondées sont supérieures à 10 nm, l'approximation de Guinier, réalisée sur seulement quelques points, donne un rayon de giration des particules de 15 nm (voir l'ajustement des données expérimentales Figure 46).

Cependant, le plateau de Guinier est à peine amorcé Figure 46, la valeur du rayon de gyration donné par l'ajustement des données expérimentales peut être sujette à caution. Les données SAXS ont donc été complétées par des données de diffusion statique de la lumière (SLS) afin d'élargir la gamme des vecteurs d'onde sondés. A la différence des rayons X, l'intensité diffusée engendrée par les interactions élastiques entre les photons du rayonnement lumineux et les atomes de l'échantillon, correspond à des fluctuations de polarisabilité. La Figure 48 représente la variation de l'intensité diffusée pour chaque technique.



Figure 48 : Graphe représentant l'évolution de l'intensité diffusée normée en fonction du vecteur de diffusion q d'une suspension de boehmite B7 de fraction volumique $\phi = 0,1$ % (SLS et SAXS)

Avec les données SLS, un plateau est observé pour des vecteurs d'onde plus faibles et une intensité diffusée pour $q \rightarrow 0$ plus importante. Le rayon de giration moyen obtenu à partir des seules données SAXS est donc sous-estimé du fait que le plateau aux faibles vecteurs d'onde n'est pas accessible. On remarque que le modèle de Guinier et le modèle de Zimm suivent bien les données expérimentales de SLS, mais seul le modèle de Zimm possède un domaine de validité suffisamment grand pour réconcilier les deux techniques de diffusion, bien que qR_{gyr} < 2 n'est valable que de q_{min} du spectre d'intensité obtenu par SLS jusqu'aux premiers points du spectre obtenu par SAXS. Ce modèle permet de retrouver l'intensité pour $q \rightarrow 0$: ici I(0) \rightarrow 3500 nm³ et le rayon de giration : R_{gyr} = 30 nm.

Un rayon de giration de 30 nm (qui correspond à une moyenne en Z), représentant plutôt les plus grosses particules présentes dans l'échantillon, est en accord avec les données obtenues en DLS où les plus grandes particules possèdent un rayon hydrodynamique compris entre 25 et 50 nm.

Les analyses SAXS nous confirment également que les particules de boehmite B7 sont des objets 2D donc anisotropes. La plus petite dimension des particules, obtenue à partir du domaine de Porod, est de l'ordre de l'épaisseur d'une cristallite élémentaire de boehmite $(D_b = 2,4 \text{ nm pour environ 3 nm en SAXS})$, ce qui nous renseigne sur l'agencement des cristallites au sein des particules en suspension, et confirme l'aspect 2D plaquettaire ou en forme de lattes des particules.

A partir de I(0), on trouve que le volume d'une particule de boehmite B7 est égal à 3500 nm^3 . Connaissant les dimensions d'une cristallite élémentaire de boehmite B7, on en déduit son volume (45 nm³), [14], et on peut également estimer le nombre de cristallites présentes dans les agrégats de boehmite en suspension. Pour cela, on considère que les particules sont de type plaquettaire, comme tend à le montrer Chiche *et al.* sur des particules de boehmite de morphologie similaire [15]. Les agrégats ont l'épaisseur d'une cristallite, comme nous l'avons vu plus haut et ces cristallites se collent préférentiellement par leur face 100 (arrête D_c de la Figure 20). Cependant, dans ces conditions on obtiendrait des particules d'une longueur de l'ordre de 250 nm, or ni la DLS ni le SAXS ne laissent supposer la présence de telles particules dans les suspensions analysées. La longueur des particules observées est inférieure à 100 nm. Si on considère le rayon de giration, on peut considérer une longueur d'une soixantaine de nanomètres.

II.3.2.5 Résultats de la Pural SB3

Le graphe de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion, obtenu pour la suspension de Pural SB3, est présenté Figure 49.



Figure 49 : Graphe représentant l'évolution de l'intensité diffusée (I(q)) en fonction du vecteur de diffusion q d'une suspension de boehmite de Pural SB3 de fration volumique $\phi_{vol} = 0,1 \%$

Contrairement à la boehmite B7, où l'on distingue clairement trois domaines, nous n'observons pas de rupture de pente franche entre les différents domaines. On observe ici le domaine de Porod qui commence pour q = 1,3 nm⁻¹ comme le montre la représentation de Porod, Figure 50. La plus petite dimension des particules de SB3 sondée est donc de l'ordre de 2,4 nm, ce qui correspond à l'épaisseur de particule obtenue en DRX par Karouia pour une boehmite du même type (D_b = 2,4 nm).



Figure 50 : Représentation de Porod de l'intensité diffusée absolue d'une phase dispersible modèle de boehmite Pural SB3 de fraction volumique $\phi = 0,1$ %

Pour les valeurs de vecteur d'onde inférieures à $1,3 \text{ nm}^{-1}$, le passage du domaine de Porod au domaine de Guinier suit une évolution de pente continue, comme c'est le cas des suspensions aqueuses de Pural SB3 de Morin (2014). Nous observons effectivement que les deux courbes se superposent, Figure 51. La courbe avec les cercles noirs n'a pas encore atteint de plateau aux faibles q contrairement à la courbe de losanges vides. Les particules de Pural SB3 obtenues en suspension au cours de ma thèse sont un peu plus grosses que celles obtenues par Morin ($R_{gyr} = 14 \text{ nm}$) [12]. Le plateau de Guinier n'étant pas encore amorcé pour la courbe avec les cercles noirs, et n'ayant pas les données SLS pour cette suspension nous pouvons juste conclure que le rayon de giration des particules est supérieur à 14 nm et certainement inférieure à 30 nm, par comparaison avec la boehmite B7. Cet ordre de grandeur est en accord avec les rayons hydrodynamiques des différentes populations de taille obtenues en DLS.



Figure 51 ; Superposition des spectres de diffusion de suspensions aqueuses de Pural SB3 ; suspension de Morin avec les losanges vides [12] et suspension obtenue au cours de cette thèse avec les cercles noirs

II.3.3 Caractérisation par MET

La microscopie électronique en transmission s'est développée suite à une série de développements techniques au cours du XX^e siècle, suite à la théorie de De Broglie concernant la dualité onde-corpuscule. Le principe du microscope électronique a été mis au point par Max Knoll et Ernst Ruska en 1931, ce qui leur a valu le prix Nobel de physique en 1986. La microscopie électronique permet d'observer aussi bien des échantillons organiques qu'inorganiques et couvre un vaste champ d'applications.

II.3.3.1 Principe

Un échantillon mince est placé sous un faisceau d'électrons. Un système de lentilles magnétiques ou électrostatiques permet de focaliser le faisceau. Ce dernier interagit avec l'échantillon qu'il traverse selon l'épaisseur, la densité, la structure cristalline ou la nature chimique de celui-ci et projette une image électronique contrastée. Une image optique est récupérée sur un écran phosphorescent ou sur caméra CCD.

Les interactions électrons-matière sont fortes et peuvent être élastiques ou non. Les électrons transmis ont traversé l'échantillon selon des trajectoires rectilignes. Les électrons qui interagissent de façon élastique avec les atomes de l'échantillon sont la principale source de contraste de l'image obtenue. Ce contraste dépend d'ailleurs du numéro atomique Z de l'échantillon : plus le numéro atomique est grand plus les électrons incidents sont déviés. Ces interactions élastiques sont cohérentes et il peut donc y avoir diffraction des électrons. Les électrons incidents peuvent également interagir de façon inélastique avec les électrons atomiques de l'échantillon et d'autres types de rayonnements sont alors émis, comme les électrons secondaires ou les photons X. Ces rayonnements apportent d'autres informations sur l'échantillon. C'est notamment le cas des rayons X émis qui permettent de connaître la composition chimique de l'échantillon traversé [112].

A l'aide d'une lentille de projection, une image agrandie du plan image est créée sur un écran phosphorescent placé dans le plan image de la lentille objectif. Il est ainsi possible d'observer l'image formée par les électrons ayant été transmis au travers de l'échantillon. C'est ce qu'on appelle l'observation en champ clair. Dans ce cas, le contraste de l'image est dû à la différence de numéros atomiques des différents éléments de l'échantillon ; les éléments légers sont ainsi plus clairs que les éléments lourds. Les zones plus épaisses apparaissent également plus sombres. Il est possible d'améliorer le contraste de ce mode d'observation en plaçant un diaphragme objectif dans le plan focal de la lentille objectif pour ne sélectionner que les électrons transmis. Il existe d'autres modes d'observation comme le mode en champ sombre, où seuls les électrons diffractés à un angle particulier sont utilisés pour former l'image. Ces électrons sont sélectionnés en positionnant un diaphragme dans le plan focal. Le MET peut également donner des clichés de diffraction, dans le cas d'échantillons présentant un ordre cristallin, en projetant sur l'écran une image du plan focal de la lentille objectif et non plus dans le plan image [113]. La qualité des images en champ clair dépend du contraste mais également de la résolution. La résolution des microscopes électroniques est en partie limitée par la longueur d'onde du faisceau incident mais également par les défauts des lentilles, telles les aberrations chromatiques ou sphériques de celles-ci. L'utilisation d'un faisceau d'électrons a permis de baisser fortement cette limite qui peut aller jusqu'à 0,08 nm (pour un microscope optique la limite de résolution est de l'ordre de 0,5 μ m). D'après l'hypothèse de De Broglie les électrons possèdent une longueur d'onde [112] donnée par l'équation suivante :

$$\lambda_{e^-} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 z_e U\left(1 + \frac{z_e U}{2E_0}\right)}}$$
 Équation 36

où h est la constante de Planck, z_e , m_0 et $E_0 = m_0c^2 = 511$ keV sont la charge, la masse et l'énergie de l'électron au repos et U la tension d'accélération.

II.3.3.2 Dispositif expérimental

Un microscope électronique à transmission se compose d'une source d'électrons, de lentilles magnétiques pour focaliser le faisceau et d'un détecteur d'électrons. Le canon à électrons peut être à émission thermoionique : cela consiste à chauffer un filament de tungstène jusqu'à ce que les électrons du métal en soient éjectés. L'émission par effet de champ consiste, quant à elle, à appliquer un champ électrique intense (~ 170 V·cm⁻¹ et 4 kV) sur une pointe de tungstène cristallin de 100 nm pour les canons à émission de champ à cathode froide, ou de 500 nm pour les canons à cathode chaude, aussi appelé source Schottky. Les électrons se déplacent dans le vide au sein du MET. Il est donc nécessaire d'avoir un système de pompage pouvant créer un vide de l'ordre de 10^{-6} , et jusqu'à 10^{-10} mbar pour les canons à émission de champs qui demandent un vide très poussé.

Dans cette étude, le microscope utilisé, le LVEM5, du fabricant Delong Group, distribué par la société Cordouan Technologies, utilise une source Schottky. Ce microscope dit « de paillasse » fonctionne pour une tension d'accélération de 5 kV. Le système électronique du microscope, permettant de focaliser le faisceau, est constitué de lentilles magnétiques permanentes, d'une lentille électrostatique, de stigmateurs et de déflecteurs électrostatiques. Une caméra CCD (Retiga 4000R) à balayage progressif de haute sensibilité et de résolution 2048×2048 est utilisée pour la capture d'image

II.3.3.3 Observation des échantillons

Comme constaté en DLS et en SAXS, les particules que l'on cherche à observer en MET sont petites, de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Une des contraintes liées à l'observation de petites particules concerne la différence de contraste entre l'objet d'étude et le support d'observation. Or la différence de contraste entre l'aluminium de la boehmite et le carbone de la membrane des grilles d'observation est faible, ce qui ne facilite pas l'observation des petites particules. Un autre point important dans l'observation de ces petites particules est que l'on cherche à les voir telles qu'elles existent en suspension, c'est-à-dire isolées les unes des autres et non agrégées. Or, lors de la préparation des grilles, les particules risquent de se regrouper au moment de l'évaporation du solvant. Il faut donc trouver un moyen de produire un dépôt le plus homogène possible de particules individuelles sur les grilles d'observation de microscopie électronique. Pour ces raisons, le choix des grilles et des conditions de préparation de celles-ci est primordial pour l'observation de particules colloïdales de petites tailles, issues de nos suspensions.

II.3.3.3.1 Choix des conditions d'observation

Une même suspension de boehmite diluée a été observée sur des microscopes électroniques à transmission (MET) à différentes tensions d'accélération. Les observations menées par la Direction Physique et Analyses d'IFPEN-Lyon ont été effectuées sur les microscopes électroniques suivants :

- MET JEOL JEM 2100F travaillant à 200kV et 120kV, les longueurs d'onde de travail sont respectivement de 2,7·10⁻² et 3,5·10⁻² Å ;
- MET Philips CM 120 travaillant à 60, 80 et 120 kV (MET disponible au CTµ à Villeurbanne), $\lambda_{60} = 5,0\cdot 10^{-2}$ Å, $\lambda_{80} = 4,3\cdot 10^{-2}$ Å et $\lambda_{120} = 3,5\cdot 10^{-2}$ Å;
- MEB FEI Nova Nano SEM 450 en mode STEM travaillant à 15 kV avec $\lambda_{15} = 10,0\cdot 10^{-2}$ Å.

D'autres observations ont été conduites en collaboration avec Cordouan Technologies sur un microscope à basse tension d'accélération : un LVEM aligné à 5 kV. La longueur d'onde du faisceau d'électrons de ce microscope est de $17,3\cdot10^{-2}$ Å. Des clichés pris par chaque microscope sont présentés Figure 52.


Figure 52 : Comparaison de clichés MET de particules de boehmite B7 pour différentes tensions d'accélération obtenues avec différents microscopes : a) JEOL 2100F à 200 kV (échelle : 50 nm), b) Philips CM 120 à 120 kV, (échelle : 100 nm) c) CM 120 à 80 kV (échelle : 50 nm), d) CM 120 à 60 kV (échelle : 50 nm), e) FEI Nova Nano SEM 450 à 15 kV (échelle : 500 nm) et f) LVEM5 à 5 kV (échelle : 100 nm)

Ce microscope de Cordouan Technologies a été privilégié pour l'étude, car malgré une résolution moins bonne (pouvoir de résolution = 2,5 nm), comparé à des MET « conventionnels », les clichés obtenus à 5 kV sont très contrastés et permettent de bien séparer les différents agrégats de particules de la membrane en carbone, ce qui est d'autant plus indispensable lorsqu'il s'agit de regarder des particules ou petits agrégats complètement isolés et de numéro atomique peu différent de celui du carbone de la membrane.

II.3.3.3.2 Préparation des grilles d'observation

Les grilles d'observation, Pacific grilletech, sont des grilles de cuivre à membrane de carbone autoportée d'une épaisseur de 2 à 5 nm, c'est-à-dire qu'une membrane très fine sur laquelle est déposé l'échantillon repose sur une membrane plus épaisse à trous qui sert de squelette à la première pour la rendre plus résistante. Ce type de grilles permet de limiter le bruit induit par la membrane carbone lors de l'observation à plus fort grandissement. Les grilles à membrane de carbone trouée généralement utilisées pour l'observation des différentes étapes de préparation des supports catalytiques ont finalement été exclues pour cette étude car les particules ont tendance à se concentrer aux bords des trous en gros amas.

La préparation des grilles est faite de façon à favoriser le dépôt uniforme des particules sur la membrane carbone. Les étapes de préparation s'effectuent selon un ordre précis : d'abord la grille peut être effluvée sous pression d'air à 0,2 mbar et 2 mA pendant 15 secondes, puis 5 μ L de suspension sont déposés sur la grille pendant 2 min avant d'absorber délicatement le surplus de liquide à l'aide d'un papier absorbant ; c'est le blottage. Afin d'éviter le drainage des particules, le blottage doit être le moins violent possible. Suite à cette opération, un film de suspension quasi uniforme recouvre la grille. Cependant il reste difficile d'avoir un dépôt uniforme des particules sur toute la grille. L'effluvage permet de rendre la membrane de carbone hydrophile et la charge négativement, ce qui peut faciliter « l'accrochage » des particules sur la membrane et éviter qu'elles ne migrent avec le front de séchage du solvant et ne s'agrègent.

II.3.3.3.3 Etude statistique des échantillons

Sur les suspensions de boehmite B7, l'effluvage semble avoir un léger effet sur la répartition des particules sur la grille. Les particules ont tendance à se regrouper pour former des chaines de particules (comparables à des chapelets). On ne retrouve pas cet effet sur les

grilles sans effluvage. On observe bien, Figure 53, que les particules semblent liées entre elles alors que Figure 54, où la grille n'a pas subi d'effluvage, les particules sont plus isolées les unes des autres. Les clichés Figure 53 et Figure 54 ont été pris au même grandissement.





Figure 53 : Photographie MET d'une suspension de B7 diluée ($\phi \sim 10^{-3}$ %) préparée avec effluvage (échelle : 500 nm)

Figure 54 : Photographie MET d'une suspension de B7 diluée ($\phi \sim 10^{-3}$ %) préparée sans effluvage (échelle : 500 nm)

En revanche, sans effluvage, même si l'on observe plus de particules isolées, on observe également plus de gros amas de particules, et la répartition des particules sur la grille parait moins homogène qu'avec effluvage. Considérant cela, pour l'analyse statistique de la phase dispersible modèle de boehmite B7, les grilles sont réalisées sans effluvage, mais avec blottage et diluée de façon à avoir une suspensions de $\phi \sim 10^{-3}$ %.

Pour la suspension de boehmite SB3, la grille d'observation étudiée présente une fraction volumique de 10^{-3} % et a subi un effluvage et un blottage. L'effluvage n'a pas d'effet particulier sur l'orientation des particules déposées sur la grille.

Dix clichés ont été réalisés sur chaque grille à différents endroits (mais choisis de façon à avoir des particules isolées) au même grandissement (~200 kx) dans le but de caractériser les particules de boehmite en suspension. D'autres clichés ont été pris à plus fort grandissement afin d'avoir plus d'information sur la structure des particules.

II.3.3.3.1 Phase dispersible modèle de la boehmite B7

Sur les trois clichés ci-dessous on observe des particules isolées mais également des agrégats de particules. On remarque aussi des traits fins très noirs, qui pourraient être des particules de boehmite déposée sur la tranche / face latérale (cf. les zones entourées en bleu Figure 55). Les particules de boehmite semblent plutôt faiblement anisotropes, de types plaquettaires.



- = 100 nmFigure 55 : Photographies MET d'une phase dispersible modèle de boehmite B7 ($\phi \sim 10^{-3}$ %), préparation de la grille sans effluvage et avec blottage (grandissement 200 kx)

II.3.3.3.2 Phase dispersible de la boehmite Pural SB3

Les particules de la phase dispersible de la boehmite Pural SB3 se répartissent de façon plus homogène sur la grille et sont plus isolées. On remarque moins de gros agrégats de particules que pour les suspensions de la boehmite B7. On peut également noter que les particules sont moins structurées, moins facettées, plus arrondies. Les particules sont également plus petites et il n'y a pas de particules filiformes très foncées comme pour la B7.



Figure 56 : Photographies MET d'une phase dispersible modèle de la boehmite Pural SB3 ($\phi \sim 10^{-3}$ %), préparation de la grille avec effluvage et avec blottage (grandissements 77, 260 et 265 kx, de gauche à droite). Les barres d'échelle correspondent à 100 nm

Ces premières observations menées sur un microscope à faible tension d'accélération ont permis d'identifier des préparations de grilles plus intéressantes que d'autres selon les boehmites : avec effluvage pour la SB3 et sans pour la B7. Il y a des différences entre les deux boehmites, notamment en termes de taille et de forme des particules ainsi que leur répartition sur la grille. Une analyse statistique est présentée dans la partie suivante. Des observations vont également être réalisées en tomographie électronique sur ces grilles, afin d'essayer d'avoir une vision tridimensionnelle des particules isolées de boehmite.

II.3.3.3.4 Traitement d'images : analyse statistique des tailles et formes des particules

A partir des images MET, on cherche à caractériser les particules, en termes de tailles et de forme. Un comptage statistique des clichés permet une analyse en nombre des particules. Cette analyse a été faite avec le logiciel Indigo. Le diamètre maximal ainsi que le rapport d'aspect des particules sont les deux paramètres que nous avons choisis d'exploiter. Le diamètre maximal pourra ainsi être comparé au R_{gyr} et au R_h obtenus en SAXS et DLS ; quant au rapport d'aspect, il permettra de mieux quantifier l'aspect plaquettaire des particules confirmé par SAXS.

II.3.3.3.4.1 Généralités

Indigo est un logiciel de traitement d'images développé par IFPEN. Pour commencer, le logiciel retaille l'image afin de retirer les particules qui touchent les bords de l'image. Après une homogénéisation de la luminosité de l'image si besoin, le logiciel effectue une segmentation afin de bien isoler les particules de la membrane carbone. La mesure des dimensions des objets de l'image se fait par traitement en composante connexe (pour plus d'informations à ce sujet le lecteur est invité à lire l'article de Vossepoel A.M., Smeulders A.W.M. [114]). Les différentes données accessibles sont, entre autres, les rayons minimal, R_{min} , et maximal, R_{max} et la longueur géodésique que nous utilisons pour caractériser les particules de boehmite dans cette étude. Ces dimensions d'intérêt sont définies respectivement de la façon suivante à partir de la Figure 57 :

- $R_{min} = ||x c||, x \in P$,
- $R_{max} = ||x c||, x \in P,$
- $L_{g\acute{e}o} = L, L \in P$: longueur la plus longue d'une particule convexe,

où x est un point situé sur le périmètre, P, de la particule, c le centre d'inertie de la particule situé dans le domaine.

Le rapport d'anisotropie des particules, RA, qui correspond au rapport de la plus grande dimension de la particule sur la plus petite, soit l'épaisseur e et considérant e ~ 3 nm d'après les données DRX, en accord avec la DLS et le SAXS, peut être défini de la façon suivante :

$$RA = \frac{L_{g\acute{e}o}}{e}$$
 Équation 37

Un autre rapport d'aspect noté ra peut être considéré :

$$ra = \frac{L_{g\acute{e}o}}{2R_{min}}$$
 Équation 38

qui ne considère que le rapport d'aspect de la face visible des particules en microscopie.



Figure 57 : Schéma d'une particule avec ses dimensions d'intérêt, où c est le centre d'inertie de la particule, P son périmètre et S sa surface

L'analyse des 10 clichés de chaque suspension a permis de construire les histogrammes des tailles et des rapports d'aspect des particules présentes sur la grille d'observation. Cette analyse est statistique car elle est réalisée sur plus de 6000 particules dans le cas de la boehmite SB3 et plus de 1500 particules pour la boehmite B7.

II.3.3.3.4.2 Boehmite B7

Les résultats obtenus pour une grille d'observation MET sans effluvage d'une phase dispersible modèle ($\phi = 10^{-3}$ %) sont présentés sur les histogrammes suivants. Les résultats sont donnés pour 1500 particules. La distribution du rayon maximal des particules est présentée Figure 58, et celle du rapport d'anisotropie Figure 60.



Diamètre max en nm

Figure 58 : Histogramme des diamètres maximaux des particules de boehmite B7 discriminés par l'allongement des particules en fonction du rayon maximal

L'histogramme pourrait être coupé à $R_{max} = 50$ nm car la DLS a été validée pour des particules de rayons maximum de 100 nm ($d_h = 200$ nm) et les plus grandes particules observées sont plus petites que 50 nm de diamètre. De même, en SAXS le rayon de giration, qui correspond à la moyenne en Z des tailles, plutôt représentative des grosses particules, est de 30 nm. On peut donc considérer que les particules présentant $R_{max} > 50$ nm n'existent pas en suspension et sont dues à la préparation de la grille d'observation (agrégation au cours du séchage avec le déplacement du front de séchage du solvant). On constate que les particules de $R_{max} = 1$ nm sont les plus représentées sur les observations réalisées au MET.

Etant donné la grande différence en nombre entre cette petite taille et toutes les autres, ajouté à la difficulté de voir des petites particules, on peut se demander si cette population de particules existe réellement ou s'il peut s'agir d'un artefact lié au traitement d'image. Pour vérifier cela, on prend pour exemple un des clichés MET utilisé pour l'analyse statistique. La Figure 59 présente ce cliché accompagné de l'image résultat après le traitement d'image associé. On peut voir sur ces images de gros amas de particules mais également plein de particules plus petites, isolées et de tailles variées. Un zoom réalisé à l'endroit de l'encadré est présenté Figure 59.



Figure 59 : Cliché MET de boehmite B7 et le traitement d'image associé avec zooms sur une partie d'intérêt

Sur l'image après traitement, de toutes petites particules sont observée en position 2, 4 et 5. Ces particules se retrouvent sur le cliché MET mais avec quelques différences. La particule 5 apparaît sur le cliché MET comme une petite particule mais elle semble légèrement plus grande que le point représenté sur l'image après traitement. Dans le cas des particules 2 et 4 il est difficile à l'œil de distinguer les deux particules, mais comme l'image présente des niveaux de gris différents au sein de la particule, le logiciel de traitement d'image interprète cette différence de niveau de gris comme une séparation entre deux particules. A partir de cette démonstration nous montrons qu'il existe bien de très petites particules mais la taille de ces particules n'est pas très précise et leur nombre non plus ; comme vu dans cet exemple, lorsque de petites particules présentent en leur sein plusieurs niveaux de gris avec deux endroits de niveau de gris plus foncé que le reste, le traitement d'image considère deux petites particules. Finalement, nous pouvons considérer que le nombre de petites particules de quelques nanomètres est très important mais que la valeur de leurs rayons est sans doute sous-estimée.

Après avoir validé l'existence de petites particules sur les clichés MET et confirmé leur nombre élevé on peut ajouter que le rayon moyen (pondéré en nombre pour $R_{max} < 50$ nm) des particules de la boehmite B7 est de 17 nm et les particules de rayon inférieur ou égal à 17 nm représentent plus de 50 % des particules observées.

La distribution en nombre des particules selon leur rapport d'anisotropie RA est présentée ci-dessous.



Figure 60 : Histogramme du rapport d'anisotropie RA des particules de boehmite B7

Le rapport d'anisotropie majoritaire est de 9. Cependant ces rapports d'aspect sont répartis presque équitablement de 1 à 15. Les particules de boehmite sont donc peu anisotropes lorsqu'elles sont petites, composées de quelques cristallite élémentaires et leur anisotropie augmente lorsque leur longueur augmente. Si l'on considère le rapport d'aspect ra pour les faces visibles des particules, le rapport majoritaire est 2. Un rapport d'aspect de 2 montre que les particules de boehmite sont plutôt plaquettaires et pas sous forme de lattes allongées. Idéalement, on peut représenter les particules comme des parallélépipèdes de dimensions $e \times a \times 1,8a$, avec e, l'épaisseur de la cristallite élémentaire égale à 3 nm et a, la dimension du plus petit côté du parallèlépipède qui varie selon la population de taille à laquelle appartient la particule considérée.

II.3.3.3.4.3 Boehmite Pural SB3

L'analyse d'image des dix clichés d'une grille de boehmite Pural SB3 effluvée et blottée de fraction volumique de l'ordre de 10⁻³ % donne une répartition statistique des particules sur plusieurs centaines de particules. L'histogramme des rayons maximaux de la boehmite Pural SB3 est présenté ci-dessous, Figure 61.



Figure 61 : Histogramme des rayons maximaux des particules de boehmite Pural SB3

Pour les mêmes raisons que pour la boehmite B7, l'histogramme pourrait être coupé à $R_{max} = 50$ nm. Le diamètre maximal majoritaire des particules de boehmite Pural SB3 observé sur cette grille est de 4 nm. On observe sur la Figure 62 qu'il existe en suspension de gros agrégats à l'origine des plus grands D_{max} observés, mais qui n'existent probablement pas en suspension car non observés en DLS ni en SAXS. On remarque bien ici que les particules de boehmite Pural SB3 sont mieux dispersées et isolées que celles de boehmite B7. Elles sont aussi mieux prises en compte par le traitement d'image comme on peut le voir ci-dessous.



Figure 62 : Cliché MET de boehmite Pural SB3 et le traitement d'image associé avec zooms sur une partie d'intérêt

Comme pour la boehmite B7, une grande quantité de particules de $R_{max} = 1$ nm est représentée Figure 61. Enfin, les particules 41 et 26 présentes ci-dessus sont visibles sur le zoom du cliché MET. La particule 41 semble correspondre en termes de taille, en revanche, pour la particule 26 la taille de la particule est sous-estimée par le traitement d'image pour des questions de niveaux de gris non homogènes pour une particule donnée. Cette analyse permet de confirmer que des particules de quelques nanomètres de rayon existent bien, mais la détermination de leur nombre n'est pas très précise. Cela se répercute sur la répartition en nombre des particules de petites tailles.

En ce qui concerne les rapports d'anisotropie des particules de beohmite Pural SB3, la valeur majoritaire est de 3 ; cette valeur indique donc que les particules de beohmite SB3 sont faiblement anisotropes. Les particules de boehmite Pural SB3 sont mieux dispersées que les

particules de boehmite B7, comme nous avons pu le constater sur les différentes photographies MET. Cela peut expliquer la plus faible distribution des rapports d'anisotropie que pour la boehmite B7 qui présente plus de grosses particules agrégées.



Figure 63 : Histogramme du rapport d'aspect des particules de Pural SB3

Le rapport d'aspect ra appliqué seulement à la face visible des particules sur les clichés MET est également de 2. Comme pour la boehmite B7 les particules de boehmite Pural SB3 sont plaquettaires et peu allongées.

L'analyse d'image de suspensions colloïdales obtenues par microscopie électronique en transmission montre que la préparation des grilles d'observation est un vrai enjeu. En effet, il est difficile d'être certain que ce qui est observé sur la grille correspond bien à ce qui existe en suspension. Les plus grosses particules peuvent être éliminées d'office car ni la DLS ni le SAXS n'en font état ; elles sont donc dues à la préparation des grilles. Il est ainsi difficile de conclure quant à l'importante polydispersité observée en MET car, pour des particules de taille inférieure à 100 nm, on ne peut pas distinguer les agrégats existant en suspension et ceux qui se sont formés au cours de la préparation de la grille. La tendance serait donc plutôt à surestimer un peu la taille des particules observées en MET mais les données obtenues par l'analyse statistique en nombre est en accord avec les résultats de DLS. En effet il y a beaucoup de particules de petites tailles. L'anisotropie des particules, même faible, mise en avant par la microscopie, conforte l'idée que les particules de boehmite B7 sont de type plaquettaire comme le fait penser le régime intermédiaire du spectre de diffusion SAXS, où I suit une loi de puissance en q⁻².

L'analyse de clichés MET permet de remarquer que les boehmites B7 et Pural SB3 présentent des morphologies différentes : les particules de Pural SB3 sont plus petites, $R_{max} = 4$ nm, moins facettées et mieux isolées les unes des autres que celles de la boehmite B7, dont l'aspect plaquettaire est plus visible et $R_{max} = 14$ nm. Ces observations sont en accord avec les données obtenues en DLS, comme on peut le voir Figure 64, où la Pural SB3 est mieux définie et dont la population majoritaire de particules présente un rayon hydrodynamique autour de 2 nm.



Figure 64 : Comparaison en nombre des histogrammes des diamètres des particules de Pural SB3 obtenus en MET par analyse d'image à gauche, et par DLS à droite

Concernant la boehmite B7, il est notable que la morphologie et les tailles des particules sont plus variées que pour la boehmite SB3, ce que confirme l'allure des histogrammes obtenus en DLS (plus marqué en intensité qu'en nombre). La Figure 65 compare les résultats obtenus en DLS et en MET.



Figure 65 : Comparaison en nombre des histogrammes des diamètres des particules de boehmite B7 obtenus en MET par analyse d'image à gauche, et par DLS à droite

Dans la partie suivante, nous allons chercher à confirmer que les particules présentes sur les grilles d'observation existent bien en suspension, en utilisant une autre analyse d'image permettant de comparer les données MET aux données SAXS.

II.3.3.3.5 Traitement d'image : calcul d'un spectre d'intensité diffusée à partir de clichés MET

II.3.3.3.5.1 Généralités

Comme nous avons pu le constater, il existe des particules (agrégats de cristallites de boehmite) sur les clichés de microscopie électronique en transmission dont nous ne sommes pas certains qu'elles existent en suspension de par leurs grandes tailles (qu'on ne retrouve ni en DLS ni en SAXS). Il est donc nécessaire de confirmer, ou non, si ce que nous observons en MET correspond aux particules « vraies » présentes en suspension ou s'il s'agit de construction dues à la préparation des grilles d'observation.

En 2002, Pellenq et Levitz s'intéressaient à la possibilité de récupérer des données quantitatives traitant de la morphologie d'un système (distribution et taille de pores d'un milieu mésoporeux : le Vycor) à partir de reconstructions 3D basées sur la méthode de Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique. Les auteurs ont pu calculer le spectre d'intensité diffusée du matériau ainsi que d'autres paramètres, comme les isothermes d'absorption-désorption de gaz rares dans ce matériau. Les résultats obtenus concernant l'état de surface et le facteur de forme sont réalistes et montrent que cette méthode de simulation 3D permet de donner une représentation réaliste d'un matériau poreux complexe au niveau atomique [115].

Plus récemment, Brisard et Levitz se sont intéressés à l'analyse d'image de projection 2D de microscopie à transmission de rayons X (TXM) à l'aide des transformées de Fourier. Cette technique, mise au point par Brisard et Levitz, permet de construire la courbe d'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde [116]. En effet, le spectre de puissance du logarithme de la transformée de la projection 2D de TXM est lié au diagramme de diffusion obtenu en SAXS de la façon suivante :

$$P_q(k_x, k_y) \propto I(k_x \cos\theta, k_y, k_z \sin\theta)$$
 Équation 39

où (x, y) est le plan parallèle au plan du détecteur, z est l'axe optique et θ l'angle de l'échantillon par rapport à l'axe y et perpendiculaire à l'axe z. (k_x, k_y) sont les composantes du vecteur d'onde 2D et I(θ_x , θ_y , θ_z) correspond au spectre de l'intensité diffusée en SAXS de l'objet considéré. Le calcul de l'équation ci-dessus se fait par transformée de Fourier et l'extension au diagramme de diffusion SAXS est défini par le théorème de Shannon. Les vecteurs d'onde maximal et minimal sont définis de la façon suivante :

$$q_{max} = \frac{\pi}{r\acute{e}solution \, du \, pixel}$$
 $q_{min} = \frac{2\pi}{taille \, image \, de \, projection}$. Équations 40
a et b

Brisard *et al.* ont éprouvé leur modèle en répétant les observations à différents angles de tilt sur des suspensions d'argile et de ciment. Le diagramme de diffusion obtenu à partir des clichés TXM se superpose bien à l'expérience SAXS, comme le montre la Figure 66. La précision du modèle a été évaluée sur une quarantaine d'observations à différents angles sur des suspensions de ciment. L'incertitude du modèle dépend de la taille du pixel et de l'appareillage optique. Cette incertitude est de l'ordre de 1 % et la variance obtenue sur une quarantaine d'observations à différents angles est de 7 % [116].



Figure 66 : Superposition des intensités diffusées obtenues par spectre SAXS expérimental (en bleu) et calculée à partir d'images de projections TXM (en rouge) d'une suspension colloïdale d'argile [116]

Bae *et al.* ont étudié la morphologie d'hydrates de silicate de calcium (C-S-H) par MET, par TXM en mode balayage (STXM) et ptychographie. Cette dernière technique a une résolution spatiale comparable à celle de la microscopie électronique en transmission et meilleure que celle de la microscopie aux rayons X. La technique d'analyse d'image mise au point par Brisard et *al.*, pour comparer directement des résultats quantitatifs obtenus par SAXS et des images 2D, a été utilisée avec succès à la ptychographie en rayons X mous (*i.e.* d'énergies inférieures à 10 keV), [117].

Forts de constater que l'utilisation des transformées de Fourier pour l'analyse d'image semble être adaptable à différentes techniques d'observation, nous avons utilisé le code développé sous Fortran par P. Levitz et ses collaborateurs [116] sur les clichés MET de boehmite obtenus au cours de cette étude, afin de pouvoir comparer quantitativement les données morphologiques des particules déposées sur les grilles d'observation MET et celles présentes en suspensions caractérisées par SAXS.

D'un point de vue pratique, afin de faire tourner ce code nous avons choisi de travailler avec des images en format .tif de 8 bit. On définit le nom, les dimensions en pixel de la zone à traiter ainsi que la résolution de l'image. Le code produit alors trois images dont l'une est le spectre de diffusion 2D de l'échantillon comme présenté Figure 67, et des fichiers de données contenant l'intensité diffusée normée du spectre de diffusion en fonction du vecteur d'onde.



Figure 67 : Spectre de diffusion en 2D construit par le code de P. Levitz à partir d'un cliché MET d'une suspension de boehmite Pural SB3

On constate d'ailleurs que la figure de diffusion n'est pas à symétrie circulaire, ce qui permet déjà de dire que l'échantillon est un peu anisotrope (confirmé en SAXS et MET).

II.3.3.3.5.2 Application aux clichés de boehmite Pural SB3

Les premiers clichés à avoir été analysés à partir du code informatique décrit ci-dessus sont ceux de la boehmite Pural SB3 car, comme constaté plus haut, les particules de cette boehmite sont mieux dispersées sur la grille d'observation que ne le sont celles de la boehmite B7.

Les postulats préliminaires posés avant de réaliser l'analyse d'image sont les suivants :

- la taille des images analysées est toujours la même : 1024×1024,
- la résolution du pixel est identique pour toutes les images d'une même série,
- l'absorption des électrons se fait selon la loi de Beer-Lambert : c'est donc le logarithme des images qui est traité car il permet de passer de l'atténuation du

signal en fonction de l'épaisseur de l'échantillon à l'intégrale du mapping électronique, qui suit une décroissance exponentielle,

• il n'y a pas de corrélation entre la membrane et les particules.

Afin de s'affranchir du signal lié à la membrane, dont la granulométrie est de l'ordre de 1 à 3 nm, même ordre de grandeur que les plus petites particules présentes en suspension, des photos MET de la membrane en carbone seule sont réalisées. On obtient ainsi le signal image relatif à la membrane carbone seule $J_m(x, y)$:

$$J_m(x,y) \propto exp\left(-\int_{0}^{e_{max}} \mu_m dz\right)$$
 Équation 41

avec μ_m le coefficient d'atténuation de la membrane, (x, y) le plan d'observation, z l'axe optique et e_{max}, l'épaisseur maximale traversée par les électrons selon z. Le signal image de l'échantillon déposé sur la membrane J_{p+m}(x, y) est défini de la façon suivante :

$$J_{p+m}(x,y) \propto exp\left(-\int_{0}^{e_{max}} \mu_m dz + \int_{0}^{e_{max}} \mu_p dz\right) \qquad \acute{Equation 42}$$

avec μ_p le coefficient d'atténuation des particules. Afin de récupérer le signal image lié uniquement aux particules $J_p(x, y)$ on divise les deux signaux images :

$$J_p(x,y) = \frac{I_{p+m}(x,y)}{I_m(x,y)} \propto exp\left(-\int_0^{e_{max}} \mu_p dz\right).$$
 Équation 43

La Figure 68 présente le résultat du calcul obtenu pour un cliché de boehmite SB3 donné, superposé aux mesures SAXS réalisées sur le même échantillon.



Figure 68 : Comparaison entre le spectre de diffusion expérimental et du spectre de diffusion calculé à partir du cliché MET d'une même suspension de boehmite SB3

On remarque que les deux spectres ne se superposent pas (I(0) très différentes par exemple) bien que sur une petite portion du domaine de Porod $(1,4 \ a \ 2 \ nm^{-1})$ l'intensité diffusée suive une loi de puissance en q⁻⁴. Une légère oscillation ou courbure est observée au début du domaine de Porod à partir de 1 nm⁻¹ sur le spectre de diffusion obtenu à partir du cliché MET. Les oscillations observées sur des spectres de diffusion sont généralement dues à la répétition d'une longueur caractéristique des objets observés. Or, nous avons pu constater que la phase dispersible de la boehmite Pural SB3 n'est pas monodiperse. En revanche, en observant les clichés MET, et sachant que les particules de boehmite Pural SB3 sont anisotropes de type plaquettaire, il est possible d'envisager que l'oscillation observée peut être le reflet d'une dimension caractéristique des particules : la largeur, *l*, des particules. Autre différence notable entre les deux spectres : la remontée en intensité du spectre calculé aux petits vecteurs d'onde.

Etant donné que cette méthode d'analyse est utilisée pour la première fois sur des clichés de microscopie électronique en transmission, sur un système mal connu et de forme complexe, nous avons choisi d'observer un système modèle pour valider la méthode. Pour cela, nous avons observé au MET une suspension diluée de Ludox[®] HS-40, *i.e.* des particules sphériques de silice monodisperses.

II.3.3.3.5.3 Etude d'un système modèle : Ludox[®] HS-40

Une suspension de Ludox HS-40 dans une solution saline de NaCl à 10⁻² M est observée sur le microscope LVEM5 et comparée à des données expérimentales SAXS et DLS. Les résultats obtenus sont présentés Figure 69.



Figure 69 : Résultats obtenus pour une suspension diluée de Ludox[®] HS-40. a) Histogramme des rayons maximaux obtenus pour quelques centaines de particules avec les données SAXS (rayons de giration obtenus avec l'approximation de Guinier en SAXS et calculé à partir du cliché MET) comparé à la DLS

b) Cliché MET utilisé pour l'analyse d'image (histogramme et spectre de diffusion simulée)
c) Comparaison entre le spectre de diffusion expérimental SAXS en losange pleins et celui calculé à partir du cliché MET en cercles vides

L'histogramme des rayons maximaux des particules présentes sur le cliché MET montre que le rayon majoritaire est de 10 nm, ce qui est en bon accord avec les mesures de SAXS et de DLS. Ici, le MET met en avant une distribution de taille allant de 5 à 12 nm, ce qui est plutôt en accord avec la valeur du rayon de gyration, $R_{gyr} = 9,1$ nm. Le rayon hydrodynamique, R_h , obtenu en DLS est également très proche des données SAXS. La distribution de taille des particules présentes dans la suspension a été modélisée à partir du spectre de diffusion en utilisant les hypothèses suivantes :

- les particules de Ludox sont sphériques,
- elles ne sont pas en interaction,
- la distribution en tailles suit une loi Log-Normale,
- à la diffusion de sphère homogène s'ajoute un bruit de fond indépendant de q (lié à une « mauvaise » soustraction de la diffusion de l'eau par exemple) qui reste cependant faible (0,005 cm⁻¹) devant la diffusion des sphères ou celle de l'eau (1,65 10⁻² cm⁻¹).

La modélisation, présentée Figure 70, est ajustée en fonction des grandes valeurs de q et à l'oscillation observée vers $0,65 \text{ nm}^{-1}$. Cette stratégie minimise la contribution des interactions. Le calcul du rayon de giration à partir de la distribution donne une valeur de 9,03 nm en bon accord avec la valeur mesurée sur la courbe expérimentale (9,1 nm). La comparaison montre que la courbe expérimentale à petites valeurs de q se trouve en-dessous de la courbe simulée. On peut interpréter cette observation comme la signature d'interactions répulsives (S(q) < 1). En dehors de cela la courbe simulée est très proche du spectre expérimental.



Figure 70 : Superposition du spectre expérimental d'une suspension diluée et de la courbe simulée d'une distribution de taille suivant une loi Log-Normale de particules dont le rayon est centré autour de 7,8 nm, la variance $\sigma = 0,145$ en prenant en compte un bruit de fond de 0,005 cm⁻¹ (faible devant la diffusion de l'eau ou des sphères en suspension)

La distribution des tailles en nombre des particules de Ludox à l'origine de la courbe simulée est centrée sur un rayon de 7,8 nm et englobe des particules d'un rayon allant de 5 à 12,5 nm. Cette distribution, présentée Figure 71, correspond bien à l'encadré de l'histogramme Figure 69 a).



Figure 71 : Distribution de taille en nombre utilisée pour simuler le spectre expérimental de la suspension de Ludox

Cette simulation montre bien que les données MET, définissant une taille de particule selon les différences de niveau de gris, sont en accord avec la DLS et le SAXS pour les particules dont le rayon est compris entre 5 et 12,5 nm.

Le cliché MET présenté Figure 69 b) montre des particules sphériques assez bien isolées les unes par rapport aux autres, plutôt monodisperses, dont la majorité de la distribution de taille en nombre est en accord avec le SAXS et la DLS. Le cliché est donc de bonne qualité pour comparer qualitativement les spectres de diffusion; l'image de l'échantillon ressemble à l'échantillon tel qu'il existe en suspension à quelques différences près. Les deux spectres de diffusion ont des allures similaires mais paraissent décalés (~20 % d'écart selon les deux axes). Ils présentent tous les deux de légères oscillations autour de $0,6 \text{ nm}^{-1}$. Le spectre calculé à partir du cliché MET suit une loi de puissance en q⁻⁴ sur la fin du domaine de Porod, ce qui n'est pas le cas du spectre de diffusion expérimental. Cela peut être dû au fait qu'à grands q et pour de faibles valeurs d'intensité il est parfois difficile expérimentalement d'obtenir un signal clair, exempt de la diffusion de l'eau, qui diffuse pour des intensités du même ordre de grandeur. Comme pour la boehmite SB3, une courbure apparaît autour de 1 nm⁻¹ sur le spectre calculé. A plus faibles vecteurs d'onde, le spectre de diffusion calculé semble moins « arrondi » et il présente toujours une remontée aux plus faibles vecteurs d'onde. Cette remontée est sûrement le fait des quelques agrégats observés sur la grille et qui n'existe pas en suspension. Le rayon de giration obtenu à partir du spectre de diffusion calculé est significativement plus grand que celui obtenu en SAXS, pour la même raison.

Bien que les deux spectres présentent des similarités, il est toutefois nécessaire d'identifier l'origine possible du décalage entre les deux spectres, afin d'ajuster l'analyse d'image MET à l'aide du théorème des séries de Fourier. Plusieurs points ont donc été vérifiés pour trouver l'origine de ce désaccord entre les spectres :

- erreur sur le grandissement des images MET ;
- l'absorption des électrons ne suit pas la loi de Beer-Lambert ;
- le défaut d'éclairement et l'hétérogénéité de la membrane impacte l'allure du spectre calculé.

En supposant une erreur de + 20 % sur la résolution du cliché MET analysé dans le code de traitement d'image, les deux spectres se superposent beaucoup mieux. Si le désaccord vient d'une erreur sur le grandissement, celle-ci est donc de 20 %. L'erreur sur le grandissement du microscope LVEM5 a donc été vérifiée à l'aide de grilles calibrées de chez Ted Pella : Pelco® NO 607. A 200 kx, grandissement auquel ont été réalisés les clichés de boehmite SB3 et de Ludox[®], l'erreur maximale est estimée à 5 %, ce qui est trop faible pour expliquer le décalage de 20 % entre les deux spectres.

Les différences entre les deux spectres de diffusion peuvent alors être causées par des artefacts liés à la qualité des clichés. Dans cette étude, pour la plupart des clichés MET obtenus, comme celui des Figure 68 et Figure 69, un gradient de luminosité est constaté. Ce défaut d'éclairement est une cause probable de la remontée du spectre de diffusion aux petits vecteurs d'onde par rapport au spectre expérimental. Il est également possible que le signal de la membrane perturbe tout de même un peu le signal lié aux particules. En effet, l'image de la membrane utilisée pour s'affranchir du signal d'atténuation de la membrane sur les clichés avec des particules n'est pas la même membrane que celle présente « sous » les particules. L'effet relatif à la membrane serait sensible pour les petites dimensions de l'ordre de 1 à 10 nm, soit pour $q \in [0,1; 1]$ nm⁻¹, domaine où apparaît une légère courbure pour les Ludox[®] et la boehmite SB3. De plus, étant donné qu'on ne voit pas cette courbure en SAXS, il est probable qu'elle soit due à la membrane. Pour des particules anisotropes, ce qui est le cas de la SB3, les différences peuvent également être liées au fait qu'en microscopie électronique,

les particules sont posées à plat sur les grilles d'observation, retirant un degré de liberté dans l'orientation des particules, selon l'axe optique, z.

Cette méthode, qui a fait ses preuves en TXM et ptychographie, dont le rayonnement est un faisceau de rayons X, ne semble pas au point pour l'application en microscopie électronique. On conclut de ces premiers résultats que l'analyse d'image par les transformées de Fourier a un potentiel intéressant pour le MET mais il est nécessaire de s'assurer qu'aucun artefact ne perturbe le signal relatif à l'objet d'intérêt et nécessite un développement qui dépasse le cadre de cette thèse.

Suite à ces résultats, il est difficile d'affirmer que ce que l'on observe en MET est exactement identique à ce que l'on observe en suspensions par SAXS ou DLS. Cependant, les données sur les tailles des particules obtenues par l'analyse d'image classique de cliché MET ont tendance à être légèrement plus élevées qu'en SAXS et DLS mais restent dans le bon ordre de grandeur. C'est également une technique intéressante car elle permet d'imager les particules. Les données accessibles en MET donnent une idée plus précise de la morphologie des particules (qui sont des agrégats de cristallites élémentaires de boehmite) mais en termes de données quantitatives, elles sont à utiliser avec précaution et cette seule technique d'analyse ne suffit pas à caractériser la morphologie complexe de particules colloïdales telles qu'elles existent en suspension.

II.3.4 Caractérisation par tomographie électronique

Une des applications récentes du MET est la tomographie électronique. L'échantillon est incliné dans le microscope et est observé sous une série d'angles allant de +70° à -70° dans les meilleurs cas. On obtient une série d'images de l'objet à différentes inclinaisons. Les images 2D sont alignées autour d'une origine et d'un axe de rotation communs. A partir des images 2D, l'échantillon est reconstruit en 3D à l'échelle nanométrique grâce à des algorithmes numériques basés sur la transformée de Fourier et la transformée de Radon [118].

II.3.4.1 Conditions d'observation

Le microscope utilisé dans le cadre de cette étude est un JEOL JEM 2100F travaillant à une tension d'accélération de 200 kV. Le grandissement pour les observations de suspensions de boehmite est de 60000. A 100000, le faisceau détruit la membrane et détériore les particules de boehmite, il est donc impossible de faire les analyses à des tensions d'accélération trop élevées. Pour l'étude des suspensions de boehmite, les angles d'observation sont compris entre - 69° et + 69°, avec un pas de 1 à 1,5° donnant 127 clichés par série. Des billes d'or d'environ 5 nm de diamètre sont rajoutées en faible quantité sur la grille d'observation. Ces billes d'or servent de marqueurs pour réaliser l'alignement de la série tiltée. L'alignement est réalisé dans un premier temps par corrélation croisée, puis en suivant les trajectoires des billes d'or. La reconstruction du volume est réalisée par rétroprojection filtrée. Le laboratoire de microscopie électronique et optique d'IFPEN utilise le programme IMOD de l'interface graphique e-tomo pour aligner et reconstruire la série d'image en mode TEM. Ensuite, la modélisation du volume est effectuée par segmentation selon les niveaux de gris des images. Le logiciel Avizo de FEI est utilisé pour la segmentation.

Les grilles d'observation sont préparées de la même façon que pour les observations en MET classique, c'est-à-dire que 5 μ L de suspension sont déposés sur la grille pendant 2 minutes avant que le surplus de liquide ne soit absorbé délicatement à l'aide d'un papier absorbant. Une goutte de suspension de billes d'or est déposée sur la grille puis séchée sous lampe infra-rouge. Pour la tomographie électronique, il est important que l'objet d'intérêt soit bien isolé des autres et le mieux centré possible, afin d'éviter son recouvrement par d'autres objets aux angles de tilt les plus extrêmes et pour faciliter l'alignement de la série d'images.

II.3.4.2 Observation des échantillons

II.3.4.2.1 Les particules de boehmite B7

Il est difficile, comme en MET classique, d'observer des particules isolées les unes des autres et qui se distinguent bien de la membrane carbone. Ainsi il est possible d'observer des agrégats de plusieurs centaines de nanomètres, qui n'existent probablement pas en suspension, vue leur taille, mais sont le fruit de la préparation des grilles d'observation. Comme on peut le voir Figure 72, les deux agrégats au centre de l'image semblent constitués de plusieurs particules enchevêtrées. L'objet que nous allons étudier sur ce cliché est la particule isolée présente sur la gauche de la photographie : elle correspond bien à une particule isolée que l'on pourrait trouver en suspension, elle est suffisamment éloignée des autres particules autour d'elle pour ne pas être recouverte et aucune bille d'or ne s'y est agrégée.



Figure 72 : Photographie MET d'un agrégat et de particules de boehmite B7. Les objets sphériques plus foncés sont les billes d'or utilisées comme marqueurs

La reconstruction et la segmentation de la série des 127 images mettent en avant les dimensions et la forme arrondie et irrégulière de la particule observée, ainsi que sa faible anisotropie ; le rapport d'aspect est égal à 2,7.



Figure 73 : Coupe du volume reconstruit à différentes épaisseurs dans la particule,
a), b), coupe du volume
c) coupe du volume modélisé par segmentation avec les dimensions de la base de la particule
d) représentation en 3D du volume modélisé par segmentation

La segmentation de cette petite particule peu contrastée est difficile. La forme globale ainsi que les dimensions des particules sont fiables. La modélisation donne une idée globale de la forme, mais on ne peut pas déterminer la forme précise des particules. Les dimensions de la particule observée sont compatibles avec les résultats obtenus en DLS, SAXS et MET et semblent correspondre plutôt à une particule de taille médiane dont le rayon équivalent serait de l'ordre de 20 nm.

Sachant que la cristallite élémentaire de boehmite B7 est bien plus petite que cela (se reporter au paragraphe II.1.1), la particule observée est un agrégat de plusieurs cristallites. A partir de ces observations, on constate qu'il n'y a pas de porosité visible et qu'il est difficile de définir comment les cristallites sont agencées les unes par rapport aux autres au sein de la particule. Cela s'explique notamment par le fait que la résolution est au mieux, dans le cas d'un alignement parfait, de l'ordre de la taille du pixel de la série d'image, soit 0,33 nm dans ce cas. Cependant, au cours de la reconstruction il peut y avoir une perte de résolution, ici la résolution finale après reconstruction est de 0,66 nm, soit du même ordre de grandeur que la taille des cristallites.

II.3.4.2.2 Les particules de Pural SB3

Comme pour la boehmite B7, on peut voir qu'il est difficile d'isoler les particules les unes des autres. La segmentation d'un agrégat de boehmite SB3 présentée Figure 74 a), montre que les particules ont peu de contact entre elles. Cela confirme notre idée que ces agrégats n'existent pas en solution mais sont dus à la préparation de la grille d'observation. On constate également que les particules constitutives de l'agrégat ont des formes arrondies et variées. On s'intéresse ici plus particulièrement à la particule de la zone 2 définie Figure 74 b).



Figure 74 : a) Volume segmenté et b) cliché MET de deux agrégats de SB3

Comme pour la boehmite B7, la reconstruction des particules de Pural SB3 est assez difficile et ne permet pas d'accéder à la forme précise des particules, mais d'avoir une idée globale de la forme et des dimensions de celles-ci. Après reconstruction et segmentation de la particule de la zone 2, nous observons que, contrairement à la particule de boehmite B7, cette particule de boehmite SB3 est beaucoup moins dense et plus petite, comme le montre la Figure 75. Cette tendance est confirmée pour les autres particules de SB3 observées. Les dimensions de cette particule aérée sont de l'ordre de $20 \times 10 \times 3$ nm³. Ces valeurs sont en accord avec la DLS et il semblerait que cette particule appartienne à la partie basse de la population de taille intermédiaire.



Figure 75 : Reconstruction tridimensionnelle de la particule de boehmite SB3 de la zone 2 Figure 74 b) observée sous différentes orientations

Pour ces particules de Pural SB3 il est également difficile d'imaginer comment sont agencées les cristallites plaquettaires au sein de cette particule aérée présentant apparemment une porosité nanométrique plus importante.

Nous sommes conscients que l'analyse d'une seule particule pour chaque échantillon ne suffit pas à donner une bonne représentativité des particules en suspension, mais pour des questions de temps, nous n'avons pas pu faire une étude statistique en tomographie électronique. Toutefois, ces premiers résultats non exhaustifs, qui sont en accord avec les autres techniques de caractérisation, montrent la valeur ajoutée de cette caractérisation par tomographie électronique et la faisabilité de l'expérimentation.

II.4 Conclusions

Les phases dispersibles des boehmites B7 et Pural SB3 sont obtenues à partir de protocoles de préparation définis en termes de fraction volumique, de pH et de tailles de particules. La phase dispersible de la boehmite B7 est le surnageant issu d'une centrifugation à 12000 g pendant 4 h d'une suspension de boehmite préparée à 128 g·L¹ et 10 g·L⁻¹ d'acide nitrique. Pour la boehmite SB3, la peptisation est plus poussée ; la phase dispersible est le surnageant issu d'une centrifugation à 20000 g pendant 4 h d'une suspension de SB3 à 14 g.L⁻¹ et 4 g·L⁻¹ d'acide nitrique.

Les particules présentes en suspension dans ces phases dispersibles sont caractérisées par quatre techniques d'analyse différentes : la diffusion dynamique de la lumière (DLS), la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), la microscopie électronique en transmission (MET) et la tomographie électronique. Les résultats quantitatifs en termes de tailles sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des résultats quantitatifs de la caractérisation des particules de boehmite en suspension par quatre techniques d'analyses différentes (R_h : rayon hydrodynamique, R_{gyr} : rayon de giration ; e : épaisseur, R_{majo} : rayon maximal majoritaire et RA_{majo} : rapport d'anisotropie $\frac{L_{géo}}{e}$ majoritaire)

	DLS	SAXS		MET		Tomographie
	R _h (nm)	$R_{gyr} (nm)$	e (nm)	R _{majo} (nm)	R A _{majo}	électronique
B7	$\begin{array}{l} 3 \ populations: \\ 2 < R_h < 3 \\ 5 < R_h < 15 \\ 25 < R_h < 50 \end{array}$	30	3	14	4	40×15×16 nm
SB3	$\begin{array}{c} 3 \ populations: \\ 1 < R_h < 2 \\ 7 < R_h < 15 \\ 25 < R_h < 50 \end{array}$	14	3	4	4	20×10×3 nm

Chaque méthode de caractérisation donne accès à des données différentes mais elles sont néanmoins cohérentes. Nous savons grâce à la DLS que les particules en suspension sont polydisperses et qu'il existe trois populations de tailles différentes, dont la plus représentée en nombre, et de loin, est celle des plus petites particules, qu'il s'agisse de la boehmite SB3 ou de la boehmite B7. Grâce au SAXS, nous savons que les particules de boehmite sont de surfaces lisses et qu'elles sont de type plaquettaire, présentant une faible anisotropie. Le MET

confirme l'aspect polydisperse des particules avec une majorité de particules de petites ou moyennes tailles. Cette technique met également en avant le fait que les particules de boehmite SB3 sont plus petites que les particules de boehmite B7 et moins agrégées. Le rapport d'anisotropie des particules obtenu en MET montre que les particules SB3 sont faiblement anisotropes quelles que soient les dimensions de l'espace sondées : RA = 3 et ra = 4. Pour la boehmite B7, les particules sont plaquettaires avec une anisotropie plus prononcée lorsqu'elles sont grandes ; en effet, l'épaisseur ne variant pas, l'anisotropie des particules de boehmite SB3 sont moins agrégées et plus petites que les particules de boehmite B7. La reconstruction en 3D montre également que sur une particule, les particules de boehmite B7 sont plus denses.

Nous avons également vu que chacune des méthodes utilisées avait ses limites. Par exemple, en DLS nous avons fait l'approximation de particules sphériques, l'observation en microscopie dépend fortement de la préparation des grilles d'observation... mais l'analyse multi-technique des particules de boehmite, donnant des données comparables et similaires, permet de confirmer les résultats présentés plus haut.

Chapitre III : Diagramme de phase et propriétés des suspensions

Ce troisième chapitre relate les différentes étapes de l'élaboration du diagramme de phase à partir des phases dispersibles des boehmites présentées et étudiées au chapitre précédent. Pour construire un diagramme de phase dans le plan force ionique – fraction volumique, plusieurs étapes sont importantes, comme la dialyse et le stress osmotique à force ionique fixée. La caractérisation des suspensions, des bains de dialyse et de stress est nécessaire pour déterminer précisément la force ionique, la pression osmotique et la fraction volumique des suspensions. L'étude du comportement rhéologique des suspensions et l'analyse du facteur de structure par diffusion des rayons X aux petits angles permettent de déterminer l'existence ou non d'une organisation structurale particulière des particules au sein des suspensions.

III.1 Le stress osmotique

L'osmose est un transfert de solvant et de petites molécules au travers d'une membrane semi-perméable, séparant deux compartiments contenant des milieux (solutions ou suspensions colloïdales) de composition différente, sous l'effet d'un gradient de potentiels chimiques : le solvant diffuse du milieu où le potentiel chimique est le plus élevé vers le milieu où il est le plus faible. La pression osmotique est la pression à appliquer pour compenser ce flux de solvant d'un compartiment vers l'autre.

III.1.1 Le stress osmotique : un outil intéressant pour l'élaboration de diagramme de phase

De nombreux diagrammes de phases ont été réalisés sur différents systèmes comme des suspensions de Ludox [119] ou d'argiles afin de déterminer les transitions d'ordre d'orientation et de position dans ces systèmes [29]. La préparation des suspensions peut se faire de différentes façons. Gabriel et al. préparent des gels d'argile concentrés qu'ils diluent lentement à l'aide de solutions calibrées de chlorure de sodium pour élaborer le diagramme de phase [120]. L'inconvénient de cette méthode (par ajout de sel) est que la force ionique est mal contrôlée car l'on ne connait pas la quantité de sel dans l'état initial des gels concentrés. Pour remédier à ce problème sur le contrôle de la force ionique, pour de très faibles forces ioniques, Levitz et al. ont recours à la dialyse préalable des suspensions, contre une solution de force ionique connue. Le bain de dialyse impose la force ionique de la suspension. A l'équilibre, quand la conductivité de la solution de dialyse reste constante, la force ionique de la solution de dialyse est identique à celle de la suspension dialysée, à l'effet Donnan près. La dialyse est alors arrêtée et la suspension de laponite dialysée est diluée avec de la solution de dialyse pour obtenir des suspensions de concentrations différentes à force ionique fixe [121]. Michot et Paineau [34,38] sont partisans de la préparation de suspensions de concentrations différentes par stress osmotique, comme Mourchid et al., [122], et Bonnet-Gonnet pionnière de l'utilisation du stress osmotique pour la construction de diagramme de phase de suspensions colloïdales et. En 1995 pour les suspensions d'argiles. De cette façon la pression osmotique et la force ionique sont fixées et imposées par le réservoir.

L'utilisation du stress osmotique pour la préparation des suspensions nécessaires à l'élaboration du diagramme de phase est très intéressante, car il permet de contrôler à la fois

précisément la force ionique et la pression osmotique, donc la concentration en particules, dans la suspension stressée [119]. C'est pour cette raison que, dans le cadre de cette thèse nous avons choisi de construire les diagrammes de phase des suspensions de boehmites par stress osmotique.

III.1.2 Conditions expérimentales

L'un des objectifs de cette étude est de construire le diagramme de phase dans le plan force ionique – fraction volumique des boehmites B7 et Pural SB3. Pour cela, il est nécessaire de préparer des suspensions de boehmite à différentes forces ioniques et fractions volumiques.

Les suspensions utilisées pour l'élaboration des diagrammes de phases sont des suspensions préalablement dialysées contre un réservoir de solution diluée d'acide nitrique à pH= 5,5 \pm 0,5. De plus, cette dialyse préalable permet d'augmenter le pH des suspensions de la phase dispersible à 5 - 6. Dans ces conditions de pH, la charge des particules de boehmite est la même que celle des particules dans les suspensions d'atomisation industrielles et la dissolution de la boehmite est négligeable sur un mois (cf. II.2.2.4). La dialyse permet également d'abaisser la force ionique le plus possible. Cette étape d'abaissement de la force ionique est nécessaire, car lors de l'étape de peptisation, il y a dissolution de la boehmite, or l'impact sur la force ionique de la concentration en aluminium dissous, ainsi que celui lié à l'apport d'ions nitrates, sont difficiles à évaluer dans les suspensions. En effet, pour mesurer la concentration en aluminium dissous, mais aussi la concentration en ions nitrates libres, il faut s'affranchir de la présence des particules de boehmite et de leur double couche ionique. Or, lors de l'ultrafiltration, des problèmes liés à la qualité de la filtration et à l'effet Donnan ne permettent pas d'évaluer correctement les concentrations des ions d'intérêt. L'avantage de la dialyse est qu'elle permet d'éliminer la majeure partie de ces ions et d'avoir ainsi accès à la plus faible force ionique possible utilisée pour l'élaboration du diagramme de phase. Cela nous permet également d'utiliser l'eau de dialyse en équilibre avec les suspensions pour mesurer les concentrations en ions résiduels, sans avoir recours à l'ultrafiltration.

La dialyse initiale est réalisée sur une période d'un mois environ, en renouvelant une à deux fois par semaine le bain de dialyse. Une fois l'équilibre atteint (*i.e.* lorsque le pH et la conductivité électrique sont stables), les suspensions sont à la force ionique la plus faible,, notée I_{min}. A partir de là, il est possible de réaliser la ligne du diagramme de phase pour I_{min} en stressant directement les suspensions issues de cette dialyse. Pour les autres lignes du

diagramme, la force ionique est fixée par l'ajout de nitrate de potassium (KNO₃) en concentrations différentes dans l'eau des dernières dialyses. La force ionique désirée est atteinte rapidement, en seulement quelques jours contre plusieurs semaines pour l'atteinte du pH de travail ($5,5 \pm 0,5$). Une fois la force ionique fixée, les suspensions sont alors stressées.

Les solutions de stress sont préparées à partir de polyéthylène glycol de masse moléculaire égale à 20000 g·mol⁻¹ ($C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$, avec un n moyen de 455) de chez Carl ROTH et de l'eau des dernières dialyses (avec le nitrate de potassium pour I > I_{min}), pour lesquelles le pH et la conductivité n'évoluent plus. Au cours du stress osmotique, les solutions de polyéthylène glycol sont renouvelées après deux semaines de stress pour deux nouvelles semaines, temps au bout duquel on estime que l'équilibre osmotique est atteint [119]. Les concentrations en PEG 20000 sont déterminées en fonction de la pression osmotique que l'on cherche à appliquer sur les suspensions. Ces calculs sont réalisés à partir de l'équation suivante [123]:

$$log\Pi = 1,57 + 2,75 \times (\phi_{mPEG})^{0,21}$$
 Équation 44

avec Π la pression osmotique et ϕ_{mPEG} la fraction massique en PEG 20000.

Le protocole de préparation des suspensions utilisées pour construire le diagramme de phase est présenté *Figure 76*.



Figure 76 : Représentation des différentes étapes de préparation des phases dispersibles utilisées pour l'élaboration du diagramme de phase
Les membranes de dialyse utilisées sont des Spectra/Por® de seuil de coupure 6-8 kDa et de contenance 1,7 mL·cm⁻¹. Elles sont préalablement rincées dans de l'eau distillée pendant 24 heures, puis mises en condition au contact de la solution de dialyse pendant une demi-journée. La suspension centrifugée est mise dans plusieurs sacs de dialyse, qui sont ensuite plongés tous ensemble dans la solution de dialyse. Le volume du bain de dialyse doit être d'un ordre de grandeur supérieur au volume de suspension mis à dialyser. Après avoir atteint l'équilibre, les solutions stresseuses sont préparées à partir de PEG 20000 à différentes concentrations et des eaux des dernières dialyses. Chacun des sacs de dialyse est ensuite plongé dans une solution stresseuse différente, permettant ainsi d'obtenir des suspensions de fractions volumiques différentes, pour une unique force ionique connue. Les différentes forces ioniques préparées pour la construction du diagramme de phase des boehmites sont $4,1\cdot10^{-5}$, $1,8\cdot10^{-4}$, $8,6\cdot10^{-4}$, $8,8\cdot10^{-4}$, $1,8\cdot10^{-3}$, $1,9\cdot10^{-3}$, $1,0\cdot10^{-2}$ et $1,1\cdot10^{-2}$ mol.L⁻¹. Quant à la gamme des pressions osmotiques, mises en œuvre pour ces diagrammes de phases, elle s'étend de 150 à 30000 Pa.

III.1.3 Détermination des paramètres physico-chimiques des suspensions

Comme déjà mentionné, pour élaborer le diagramme de phase, il faut connaître la fraction volumique et la force ionique des suspensions après le stress osmotique. Différentes analyses sont donc menées sur les suspensions et les eaux de stress osmotique.

III.1.3.1 Fraction volumique

III.1.3.1.1 Protocole de détermination

La fraction volumique des suspensions est déterminée à partir de la teneur en masse sèche de boehmite. Une fois prélevées dans les sacs de dialyse, les suspensions de boehmite sont pesées puis séchées à l'étuve à 140 °C pendant 4 heures minimum. A la sortie de l'étuve les béchers contenant les échantillons de boehmite sont placés dans un dessiccateur le temps qu'ils refroidissent avant d'être à nouveau pesés. On obtient alors la fraction volumique :

$$\phi = \frac{m_{boe}}{m_{boe} + m_{eau} \frac{\rho_{boe}}{\rho_{eau}}}$$
 Équation 45

où ρ_{eau} et ρ_{boe} sont les masses volumiques de l'eau et de la boehmite respectivement ; $\rho_{boe} = 3,035 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; m_{eau} et m_{boe} sont les masses de l'eau et de la boehmite respectivement. Les masses obtenues sont précises à $1 \cdot 10^{-3}$ g.

Lorsque la quantité de produit est trop faible pour permettre une caractérisation par séchage à l'étuve (la quantité nécessaire est de ~ 1 à 10 g), la détermination de la concentration en boehmite est réalisée par analyse thermogravimétrique (ATG). De la même façon qu'à l'étuve, le produit est séché pendant 4 heures à 140 °C sous flux d'argon, mais les quantités nécessaires sont de l'ordre de 40 mg. Les fractions volumiques présentées par la suite, qu'elles aient été déterminées par ATG ou à l'étuve, sont précises à $\pm 7 \cdot 10^{-4}$.

III.1.3.2 Force ionique

Comme vu dans le chapitre I, la force ionique dépend de la concentration en ions libres présents dans le système. Les ions majoritairement présents dans les suspensions de boehmite sont les ions nitrates apportés lors de la peptisation et au cours de la dialyse contre une solution de KNO₃ avec les ions potassium. Des espèces aluminiques, issues de la dissolution de la boehmite au cours de la peptisation, sont également présentes en faible quantité après la dialyse, ainsi que des protons. Les ions dus aux impuretés des produits ne sont pas considérés, car ils sont présents en faible quantité initialement et ceci est encore plus vrai après la dialyse. La force ionique des suspensions est celle fixée par les bains de stress. Etant donné que les ions nitrates libres, apportés par l'acide nitrique pour la peptisation de la boehmite, ont été en grande partie éliminés par la dialyse, on fait l'approximation que : $[NO_3^-]_{total} \sim [NO_3^-]_{sel} = [K^+]_{sel}$ des solutions de stress. La concentration en protons libres est déterminée par le pH de la solution. Concernant les espèces aluminiques, même si elles ont également été en grande partie éliminée au cours de la dialyse, il faut déterminer quelles sont ces espèces, car selon leur charge elles peuvent tout de même avoir un impact non négligeable sur la force ionique.

Le calcul de la force ionique des systèmes de boehmite est le suivant :

$$I = \frac{1}{2}([NO_3^{-}]_{stress} + [K^{+}]_{stress} + z_{Al}[Al]_{stress} + 10^{-pH})$$
 Équation 46

avec $[NO_3^-]_{stress}$, $[K^+]_{stress}$ et $[Al]_{stress}$, les concentrations en ions nitrates, potassium et aluminium dans les solutions de stress, respectivement et z_{Al} , la valence des espèces aluminiques.

III.1.3.2.1 Concentration en ions nitrates

Pour calculer la force ionique nous avons donc besoin de connaître la concentration en ions nitrates dans les solutions stresseuses. Pour cela, après le stress osmotique, les solutions de stress sont ultrafiltrées dans des cellules amicon[®] sur des membranes de filtration Ultracel[®] de chez Millipore en cellulose régénérée de 5 kDa sous 2 bar de pression. La concentration en nitrates est ensuite mesurée par HPLC ionique. Les échantillons sont élués par de la potasse à travers une pré-colonne IonPac AG9-HC 4 mm × 50 mm et une colonne IonPac AS9-HC 4 mm × 250 mm de chez Dionex. Les anions sont détectés par un conductimètre et identifiés par comparaison avec un standard.

Une courbe d'étalonnage est d'abord réalisée à partir de cinq solutions de KNO₃ (0,05, 0,1, 0,5, 1 et 5 mM) avant la mesure des échantillons d'intérêt. La courbe d'étalonnage permet de connaître la relation entre l'aire sous la courbe du pic de sortie des nitrates et la concentration en nitrate (Cf. Figure 77) pour un domaine de linéarité connu : 0,04 à 8 mM pour les nitrates avec l'HPLC utilisée.



Figure 77 : Courbe d'étalonnage des nitrates pour l'HPLC ionique

Pour les suspensions à haute force ionique, *e.g.* qui ont été dialysées contre une solution relativement concentrée en nitrate de potassium, il est nécessaire de diluer

l'ultrafiltrat pour rester dans la même gamme de concentration que les solutions utilisées pour la courbe d'étalonnage.

III.1.3.2.2 Concentration et spéciation de l'aluminium

La concentration en espèces aluminium des ultrafiltrats des bains de stress est déterminée par spectrométrie à plasma à couplage inductif, ICP. Cependant, connaître la concentration en aluminium ne suffit pas pour calculer la force ionique ; il faut également connaître la spéciation de celui-ci.

III.1.3.2.2.1 Spéciation de l'aluminium en fonction du pH

La détermination de la spéciation des espèces aluminiques présentes en suspension peut être déterminée, dans un premier temps, à l'aide d'un diagramme prédisant l'existence des différentes espèces en fonction du pH. Panias et Krestou présentent le diagramme suivant dans leurs travaux sur la synthèse de boehmite en 2007.



Figure 78 : Spéciation de l'aluminium en solution en fonction du pH à 25 °C [124]

On peut donc estimer à partir de la Figure 78 que dans les suspensions à pH compris entre 5 et 6 il existe des ions Al^{3+} , et des ions $Al(OH)_2^+$ pour plus de 30 % chacun, et des ions $Al(OH)^{2+}$ pour moins de 10 %. L'hydroxyde d'aluminium, peu soluble à ces pH (10⁻⁶ M), représente un peu moins de 30 % de l'aluminium que l'on peut trouver dans les suspensions [124]. De ce fait, après ultrafiltration des eaux de stress, les espèces libres présentes en suspension qui peuvent contribuer à la force ionique sont les monomères Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$ et $Al(OH)_2^+$.

III.1.3.2.2.2 Spéciation de l'aluminium par RMN²⁷Al

Une autre méthode utilisée pour déterminer la spéciation de l'aluminium, selon la gamme de concentration, est la RMN ²⁷Al. Des analyses ont été faites sur le spectromètre Avance 600 à IFPEN-Lyon. Les déplacements chimiques sont calés par rapport au nitrate d'aluminium pris pour référence à 0 ppm. Cette analyse permet de distinguer différentes espèces d'aluminium selon les déplacements chimiques δ observés.

- L'aluminium Al³⁺ coordiné six fois :
 - monomères $[Al(OH_2)_6]^{3+} (\delta(^{27}Al) = 0 0,4 \text{ ppm}),$
 - dimères $[Al_2(OH_2)_8]^{4+}$ ($\delta(^{27}Al) = 0 0.77$ ppm),
 - trimères $[Al_3(OH)_4(OH_2)_9]^{5+}$ ($\delta(^{27}Al) = 4,3$ ppm),
 - polymérisés ($\delta(^{27}Al) = 10 12,5$ ppm).
- L'aluminium Al³⁺ coordiné quatre fois :

- Polycations Al_{13} (ϵ -[AlO₄Al₁₂(OH)₂₄ (OH2)₁₂]⁷⁺) ou Al_{30} ([Al₃₀O₈(OH)₅₆(OH₂)₂₄]¹⁸⁺) à 63 ppm et 70 ppm.

Une calibration sur la gamme 5000 à 17000 ppm a été réalisée à partir de solutions de nitrate d'aluminium pour nous permettre d'être quantitatifs sur des échantillons réels dans cette gamme de concentration. Après calibration, le spectre du « blanc de sonde » (tube rempli de D_2O et H_2O selon le rapport 10 : 90), en violet Figure 79, montre que la sonde produit une contribution large et intense centrée sur 70 ppm. Cette contribution est également présente dans les solutions de nitrate d'aluminium. L'intensité de ce signal est constante pour les différents étalons analysés et est uniquement dû à la sonde.



Figure 79 : Spectre RMN²⁷Al de la gamme de calibration en Al

Une suspension de boehmite B7, un ultra filtrat et une suspension dialysée ultra filtrée de cette même suspension sont analysés en RMN ²⁷Al pour déterminer quelles sont les espèces présentes en suspension, avant et après filtration, et la gamme de concentration des différentes espèces aluminiques présentes après dialyse. Quelques gouttes de D₂O sont ajoutées aux échantillons analysés. Des impulsions à 30° (P1 = 6.5 µs, PL1 = 19 dB, D1 = 2 s) ont été utilisées. 3000 scans ont été accumulés à $25 \,^{\circ}$ C pour obtenir les résultats de la suspension de boehmite B7, présentés Figure 80. Aucun signal ne sort pour la suspension dialysée, les concentrations résiduelles en aluminium sont trop faibles pour être observées, et encore moins quantifiées, par RMN.



Figure 80 : Résultats de RMN²⁷Al d'une suspension de boehmite B7 (en vert) et son ultra filtrat (en bleu)

Sur les deux courbes Figure 80, le signal relatif au blanc de sonde centré sur 70 ppm est présent et de grande intensité, égale pour les trois suspensions. Cela tend à dire qu'il n'y a

pas, ou trop peu, d'espèces aluminiques polycationiques dans les suspensions de boehmite B7 pour être détectées. Le spectre de la suspension initiale comporte deux contributions 0,4 et 9.6 centrées sur ppm correspondant respectivement aux espèces monomères / dimères et aux espèces polymérisées. La contribution à 9,6 ppm est due aux particules de boehmite. L'ultra filtrat de la suspension initiale, ne produit que la contribution centrée sur 0,4 ppm correspondant aux ions aluminium. L'ultra filtration est donc efficace, car elle a permis de séparer complètement les particules de boehmite du reste de la suspension. Les concentrations résiduelles en aluminium sont trop faibles pour être bien observées, et encore moins quantifiées, par RMN. En effet, en ICP, les concentrations observées après la dialyse sont généralement inférieures à 2 ppm. Grâce à ces données RMN ²⁷Al, et connaissant le pH (> 4) des suspensions de boehmite analysées en RMN, ainsi que celui des suspensions dialysées qui ont été analysée par ICP, on estime que la grande majorité des ions aluminium présents en suspension sont des monomères de type Al³⁺, en accord avec le diagramme de phase de l'aluminium présenté Figure 78, où à pH = 5,5, la forme Al^{3+} représente ~ 50 % de l'aluminium en solution.

Le calcul de la force ionique des systèmes de boehmite utilisé dans la suite de notre étude est donc le suivant :

$$I = \frac{1}{2} (2[NO_3^{-}]_{stress} + 3[Al^{3+}]_{stress} + 10^{-pH}).$$
 Équation 47

III.1.4 Diagrammes de phase

Après que les parties précédentes ont exposé comment les suspensions de boehmite sont préparées, la nécessité de la dialyse et du stress osmotique pour faire varier la force ionique et la concentration en particules de façon maitrisée, ainsi que la façon dont ces dernières sont mesurées, ce paragraphe présente l'ensemble des échantillons préparés pour construire les diagrammes de phases des boehmites B7 et Pural SB3. Les diagrammes de phase présentent les suspensions dans le plan force ionique – fraction volumique. Chaque symbole correspond à une force ionique spécifique. Les erreurs sont souvent comprises dans la taille des points.



III.1.4.1 Ensemble des échantillons de boehmite B7 préparés par stress osmotique

Figure 81 : Ensemble des échantillons de boehmite B7 préparés par stress osmotique

Pour chaque force ionique, il y des suspensions qui s'écoulent dans les sacs de dialyse et d'autres non, excepté pour la force ionique la plus élevée où aucune suspension ne coule dans le sac de dialyse. Les suspensions de force ionique 1,8, $8,8\cdot10^{-4}$ $1,8\cdot10^{-3}$ M sont complètement translucides alors que celles obtenues à force ionique I = $1,1\cdot10^{-2}$ M sont légèrement turbides.

III.1.4.2 Ensemble des échantillons de boehmite Pural SB3 préparés par stress osmotique

Le diagramme de phase de la Pural SB3, présenté Figure 82, a été obtenu de la même façon que celui de la boehmite B7, et il s'agit du même type de représentation.



Figure 82 : Ensemble des échantillons de boehmite Pural SB3 préparés par stress osmotique

Certaines suspensions s'écoulent pour chacune des forces ioniques étudiées, et il existe, également pour chaque force ionique, des suspensions qui ne s'écoulent pas dans leur sac de dialyse. Toutes les suspensions de boehmite Pural SB3, en revanche, sont transparentes.

III.2 Etude Rhéologique de la boehmite B7

Les suspensions de boehmite stressées sont définies comme liquide ou gel, dans un premier temps, selon qu'elles s'écoulent ou non sous leur propre poids. Cependant, cette technique reste approximative, surtout aux alentours de la transition liquide / gel. La rhéologie permet de déterminer les propriétés d'écoulement des différents liquides et gels étudiés à l'aide de paramètres physiques bien définis. Dans la littérature, la transition liquide / gel se traduit par l'existence d'une contrainte seuil pour les suspensions gélifiées qui n'existe pas dans les suspensions liquides. Une différence importante entre les modules de conservation (souvent appelé élastique), G', et de perte (aussi nommé visqueux), G'', exprime également l'état physique de la suspension : G' >> G'' correspond à un comportement de fluide complexe de type solide.

III.2.1 Conditions expérimentales

Toutes les mesures rhéologiques ont été menées à 20 °C sur un rhéomètre AR2000, de TA Instrument. Une géométrie cône-plan a été utilisée pour les suspensions liquides et celles proches de la transition liquide / gel. Pour les suspensions gélifiées et pâteuses, c'est une géométrie plan-plan striés qui a servi aux mesures, afin d'éviter le glissement des suspensions aux parois. Le cône a un diamètre de 4 cm et un angle de 1°59" et l'entrefer est de 50 μ m. L'angle du cône étant suffisamment petit (< 5°), la contrainte et la vitesse de cisaillement sont considérées constantes dans tout le volume de l'échantillon. Le plan strié a un diamètre de 20 mm et un entrefer de 0,5 mm. Un piège à solvant contenant de l'eau est utilisé afin de minimiser l'évaporation de l'échantillon. La mise en place des gels pâteux dans la géométrie plan-plan striés est délicate et peut entraîner des hétérogénéités dans l'échantillon étudié et donc des artéfacts de mesures. Ces suspensions sont collantes, et au cours des différentes mesures, nous avons constaté qu'il pouvait y avoir des ruptures au sein de l'échantillon analysé, entraînant ensuite un glissement entre deux couches de fluide et ainsi biaiser les mesures.

III.2.2 Détermination de l'état liquide ou gel des suspensions

III.2.2.1 Courbe d'écoulement

Des courbes d'écoulement ont été réalisées sur la plupart des suspensions en suivant les étapes de la procédure présentée dans le Tableau 3, inspirée de la littérature [31].

Etape	Paramètres
Repos	3 min
Pré-cisaillement	1 min à $\dot{\gamma}$ = 2000 s ⁻¹ pour les liquides
	1 min à $\dot{\gamma}$ = 5000 s ⁻¹ pour les gels
Repos	3 min
Cisaillement laminaire ascendant	$\dot{\gamma}$ = 0,1 à 2000 / 5000 s ⁻¹ , 30 à 60 s/pt, 10 pts /décade
Cisaillement laminaire descendant	$\dot{\gamma}$ = 2000 / 5000 à 1 s ⁻¹ , 30 à 60 s/pt, 10 pts /décade

Tableau 3 : Protocole expérimental des mesures rhéométriques en écoulement stationnaire

Le domaine de validité des courbes de cisaillement commence à partir de 1 s⁻¹. En deçà de cette valeur, les mesures réalisées sur une huile de calibration, l'huile silicone S6 (de viscosité du même ordre de grandeur que celle des suspensions de boehmite; $\eta_{S6} = 9,061$ mPa.s à 20 °C), ne sont plus fiables, comme le montre la Figure 83.



Figure 83 : Rhéogramme d'une huile silicone sur le domaine de validité du rhéomètre

Les trois premières étapes permettent de minimiser les artefacts dus à la mise en place de l'échantillon, en « effaçant » la mémoire du matériau par un fort cisaillement. La différence de vitesse de cisaillement utilisée pour les suspensions liquides et les gels est justifiée par l'éjection de l'échantillon à trop fort cisaillement des suspensions liquides.

Sur le rhéogramme ci-dessous on peut voir que les courbes d'écoulement ascendante et descendante ne se superposent pas.



Figure 84 : Rhéogramme d'une suspension liquide de boehmite B7

La courbe descendante passe au-dessus de la courbe ascendante. Les propriétés rhéologiques des suspensions sont donc dépendantes du temps et de l'histoire qu'a subi l'échantillon. La courbe ascendante a l'allure générale des suspensions de particules chargées,

qui présentent un plateau newtonien au faible cisaillement, puis un domaine rhéofluidifiant qui se termine sur un second plateau newtonien à fort cisaillement [125,126]. Cependant, au regard de la courbe descendante qui passe au-dessus de la première courbe, s'il existe un seuil faible aux petits cisaillements, celui-ci est gommé par la première étape de la procédure qui commence par un fort cisaillement à 1000 s⁻¹. Afin de déterminer la dépendance à l'histoire rhéologique subie par l'échantillon, et ainsi vérifier l'existence ou non d'un seuil faible, une mesure de l'évolution de la viscosité pour un taux de cisaillement de 1 s⁻¹ est réalisée pour déterminer l'influence du temps de repos. Cette mesure permet de comparer deux cycles d'écoulement ascendant / descendant et de déterminer l'évolution de la contrainte à faible cisaillement, en fonction du temps de repos entre deux montées en cisaillement. La procédure est décrite dans le Tableau 4.

Etape	Paramètres
Repos	3 min
Pré-cisaillement	1 min à $\dot{\gamma}$ = 1000 s ⁻¹
Repos n°1	3 min
Cisaillement laminaire ascendant n°1	$\dot{\gamma}$ = 0,1 à 1000, 30 à 60 s/pt, (10 pts /décade)
Cisaillement laminaire descendant n°1	$\dot{\gamma}$ = 1000 à 1 s ⁻¹ , 30 à 60 s/pt (10 pts /décade)
Cisaillement laminaire ascendant n°1'	$\dot{\gamma}$ = 1 à 1000, 30 à 60 s/pt (10 pts /décade)
Cisaillement laminaire descendant n°1'	$\dot{\gamma}$ = 1000 à 1 s ⁻¹ , 30 à 60 s/pt (10 pts /décade)
Repos n°2	30 min
Cisaillement laminaire ascendant n°2	$\dot{\gamma}$ = 0,1 à 1000, 30 à 60 s/pt (10 pts /décade)
Repos n°3	60 min
Cisaillement laminaire ascendant n°3	$\dot{\gamma}$ = 0,1 à 1000, 30 à 60 s/pt (10 pts /décade)
Repos n°4	120 min
Cisaillement laminaire ascendant n°4	$\dot{\gamma}$ = 0,1 à 1000, 30 à 60 s/pt (10 pts /décade)

Tableau 4 : Protocole expérimental pour déterminer l'impact de l'histoire de l'échantillonsur ses propriétés

Les résultats de l'expérience décrite Tableau 4 montrent deux choses. La première, c'est que la courbe ascendante n°1' et les courbes descendantes n°1 et 1' se superposent comme on peut le voir sur la Figure 85. Une montée du taux de cisaillement jusqu'à 1000 s⁻¹, dans ces conditions suffit pour « effacer » l'histoire antérieure de l'échantillon. Par la suite, nous utiliserons donc les courbes d'écoulement descendantes obtenues après une courbe ascendante, pour présenter les différents résultats de cette étude rhéologique.



Figure 85 : Influence de l'histoire rhéologique sur l'évolution des propriétés d'une suspension liquide de B7

La deuxième chose mise en avant par cette expérience, c'est que, comme le montre la Figure 86, la contrainte obtenue pour $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ évolue peu avec le temps de repos pour les suspensions liquides proches de la transition liquide / gel. Il faut toutefois noter qu'après 2h de repos, la suspension semble s'être épaissie, car la courbe d'écoulement ne se superpose pas aux courbes précédentes aux forts cisaillements. En ne considérant que les courbes d'écoulement similaires à la première courbe descendante réalisée, alors le temps de repos n'influe pas sur la contrainte à faible taux de cisaillement et la valeur de celle-ci est faible : de l'ordre de 1 Pa. La limite basse pour laquelle une contrainte seuil est considérée comme telle est de l'ordre du pascal. Dans notre cas, il est donc difficile de trancher et il est nécessaire de faire d'autres mesures rhéométriques pour déterminer si la suspension est liquide ou gélifiée.



Figure 86 : Evolution de la contrainte à $\dot{\gamma} = 1 \ s^{-1}$ en fonction du temps de repos pour la suspension de force ionique $I = 1,8 \cdot 10^{-3} \ M$ et de fraction volumique $\phi = 1,7 \ \%$

III.2.2.2 Mesures de rhéologie dynamique

D'un point de vue dynamique, l'existence d'un gel est généralement caractérisées par G' >> G'' et G' > 1 Pa. La détermination des modules élastique et visqueux permet de confirmer par une seconde expérimentation l'état de la suspension.

Comme nous l'avons montré Figure 86, dans le cas des suspensions de boehmite, il est parfois difficile de dire si une suspension est liquide ou gel à partir de mesures rhéométriques en écoulement. Les mesures de rhéologie dynamique permettent de compléter la caractérisation des suspensions en se basant sur le critère suivant : dans le cas d'un gel G' >> G''.

Afin de déterminer si les suspensions pour lesquelles le doute subsiste sont bien des gels, elles sont soumises à la procédure suivante.

Tableau 5 : Procédure expérimentale des mesures de rhéologie dynamique

Etape	Paramètres		
Balayage en temps	$ω = 1$ Hz, $γ = 1$ % et t $\in [20$; 60] min (linéaire)		
Balayage en contrainte	ω = 0,1 Hz, γ = 1 % et σ déterminée en fonction du G'		

Pour les suspensions très concentrées qui ne s'écoulent pas dans les boudins de dialyse et qui ressemblent à des pâtes, les mesures rhéométriques mettent bien en avant une contrainte seuil très supérieure à 1 Pa et un module de conservation G' supérieur au module de perte G'' de plus d'une décade, comme on peut le voir Figure 87.



Figure 87 : Courbe d'écoulement et évolution des modules élastique et visqueux d'une suspension gélifiée ($I = 8, 8 \cdot 10^{-4} M - \phi = 2,5\%$)

En revanche, pour les suspensions pour lesquelles la qualification de l'état des suspensions est moins évidente, les deux mesures rhéométriques sont nécessaires. L'exemple d'une suspension apparemment liquide mais présentant une contrainte seuil de l'ordre du Pa est présenté ci-dessous.



Figure 88 : Courbe d'écoulement et évolution des modules élastique et visqueux d'une suspension de faible contrainte seuil ($I = 1, 8 \cdot 10^{-3} M - \phi = 1, 7\%$)

Le fait que le module de conservation soit du même ordre de grandeur que le module de perte et que la contrainte soit égale à l'unité, montre que la suspension étudiée est liquide mais proche de la transition. A partir de ces données, l'existence ou non d'une contrainte seuil et la différence entre G' et G'', on peut confirmer la position des suspensions en phase liquide ou gel sur le diagramme de phase et garantir la position de la ligne de transition liquide / gel.

III.2.3 Evolution des propriétés rhéologiques en fonction de la fraction volumique et de la force ionique

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe I.4, la concentration en particules et la force ionique impactent les propriétés rhéologique des suspensions ; c'est l'objet de ce paragraphe.

III.2.3.1 Evolution de la viscosité

La Figure 89 présente les rhéogrammes de suspensions de boehmite B7 pour les quatre forces ioniques étudiées. Ces rhéogrammes ont été obtenus en suivant la procédure décrite dans le Tableau 3 et en prenant la courbe d'écoulement descendante. Les symboles pleins correspondent aux suspensions liquides et les symboles vides aux suspensions gélifiées.



Figure 89 : Courbes d'écoulement de suspensions de la boehmite B7 pour différentes fractions volumiques de chaque force ionique, de gauche à droite et de haut en bas : $I = 1,8\cdot10^{-4} M$, $I = 8,8\cdot10^{-4} M$, $I = 1,8\cdot10^{-3} M$ et $I = 1,1\cdot10^{-2} M$. Les symboles pleins correspondent aux suspensions liquides et les symboles vides aux suspensions gélifiées

La viscosité des suspensions liquides diminue selon une pente qui varie avec la fraction volumique pour les faibles cisaillements. A partir de 100 s⁻¹ la viscosité des suspensions atteint un plateau newtonien. Les suspensions sont donc rhéofluidifiantes pour de faibles cisaillements puis présentent un comportement de fluide newtonien dont la viscosité est comprise entre 3 et 15 mPa.s pour les plus proches de la transition liquide / gel.

Les courbes d'écoulement des suspensions gélifiées des forces ioniques inférieures à $I = 1,1 \cdot 10^{-2}$ M ont toutes la même allure : la viscosité des suspensions diminue avec l'accroissement de la vitesse de cisaillement sans atteindre réellement de plateau dans la gamme de cisaillement explorée. Les suspensions gélifiées présentent donc, une fois en écoulement, un caractère rhéofluidifiant. Pour les suspensions gélifiées $I = 1,8 \cdot 10^{-4}$ M – $\phi = 2,0$ % et $I = 1,8 \cdot 10^{-3}$ M - $\phi = 2,6$ %, qui sont proches de la transition, on constate tout de même un changement de pente ou l'amorce d'un plateau. « L'accident » observé pour la suspension gélifiée la plus concentrée de force ionique $I = 1,8 \cdot 10^{-4}$ M correspond à un problème (comme de la fracturation) lors de la mesure liée à la difficulté de réaliser des courbes d'écoulement sur des suspensions pâteuses. En ce qui concerne les suspensions de haute force ionique, on observe l'apparition d'un plateau de viscosité aux forts cisaillements pour les gels les moins concentrés.

A faible force ionique, et pour des fractions volumiques comparables, la viscosité est plus importante qu'aux forces ioniques intermédiaires, comme le montre la Figure 90.



Figure 90 : Influence de la force ionique sur des suspensions de boehmite B7 de fractions volumiques équivalentes

III.2.3.2 Transition liquide / gel

Nous avons vu plus haut que l'allure des courbes d'écoulement évoluait en fonction de la concentration en particules. A faible concentration, les suspensions présentent un domaine rhéofluidifiant et un plateau newtonien à forts cisaillements. En revanche, à l'approche de la fraction volumique de transition liquide / gel, le plateau newtonien tend à disparaître et la viscosité augmente rapidement. La divergence de la viscosité en fonction de la fraction volumique permet de déterminer la fraction volumique de transition. Afin de caractériser au mieux cette transition liquide / gel, il faudrait relever la viscosité relative des suspensions à de faibles cisaillements. Il y a peu de suspensions de boehmite B7 diluées pour observer la divergence. De plus, à ce cisaillement, les suspensions sont dans le domaine rhéofluidifiant et un faible écart au niveau des faibles cisaillements entraîne de grosses différences par rapport à la valeur de la viscosité au taux de cisaillement choisi comme référence. Nous avons donc travailler à un taux de cisaillement intermédiaire : ~ 35 s^{-1} . Toutes les courbes d'écoulement ne passent pas exactement par ce point, l'erreur sur certains points peut donc être relativement importante (30 %). La Figure 91 présente l'évolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique effective selon le modèle de Quemada. Pour les suspensions de boehmite B7 de force ionique I < $1,1.10^{-2}$ M la fraction volumique effective est obtenue à partir du modèle de Quemada, qui diverge pour $\phi = 64$ % pour des sphères dures sans interaction. Pour cela, on procède de la façon suivante : pour chaque suspension de boehmite B7 on prend la valeur de la viscosité relative obtenue à 35 s⁻¹, on reporte cette valeur sur le modèle de Quemada et on lit la valeur de la fraction volumique effective attribuée à cette viscosité relative en ordonnée. Les résultats obtenus sont présentés Figure 92.



Figure 91 : Modèle de Quemada

Figure 92 : Evolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique effective

Les particules sont considérées sphériques. En effet, nous avons montré dans le chapitre 2 que les particules sont de type plaquettaire et faiblement anisotropes (RA = 2). La double couche ionique associée à ces particules est alors ellipsoïdale. Cependant, à faible fraction volumique, les particules peuvent tourner librement en suspension par mouvement Brownien. Baravian *et al.* [27] et Levitz *et al.* [4,[121] prennent en compte le volume hydrodynamique piégé par ce mouvement de rotation, qui forme une sphère de rotation libre et qui entraîne la double couche ionique (cf. Figure 93). Pour cette raison, on considère des particules sphériques d'un rayon de 3 nm pour le calcul de la fraction volumique effective.



Figure 93 : Schémas de représentation de la particule considérée

On peut alors déterminer la fraction volumique effective comme :

$$\phi^{\text{eff}} = \phi (1 + \frac{\kappa^{-1}}{R_p})^3 \qquad \qquad \acute{Equation 48}$$

avec κ^{-1} la longueur de Debye et R_p le rayon réel des particules.

A la force ionique étudiée, on considère les particules et leur double couche ionique, comme des sphères de rayon $R_p + \kappa^{-1}$, en interactions répulsives. Pour des particules réelles de 1 nm à 3 nm de rayon (rayons de la population majoritaire de particules en suspensions), la fraction volumique effective est supérieure à 100 % à faible force ionique (I = 1,8·10⁻⁴ M). On ne peut donc pas considérer les particules renormalisées comme des sphères de rayon égal à la longueur de Debye, additionné du rayon de la particule, se comportant comme des sphères dures ; ces particules renormalisées peuvent s'interpénétrer, comme Levitz *et al.* [121] l'ont montré sur des suspensions d'argiles à très faible force ionique effective s'écrit alors :

$$\phi^{\text{eff}} = \phi (1 + \frac{a\kappa^{-1}}{R_{\text{p}}})^3 \qquad \text{Équation 49}$$

où *a* est un coefficient (à déterminer) qui prend en compte l'interpénétration des doubles couches ioniques. Lorsque a = 1 il n'y a pas d'interpénétration des couches de Debye. Allain *et al.* montrent que, dans le cas de suspensions de particules de silice, l'interpénétration varie avec la force ionique. Il est possible de déterminer *a* en représentant la fraction volumique effective (correspondant au modèle de Quemada) en fonction de la fraction volumique réelle comme sur la Figure 94 : la pente est égale à $(1 + \frac{a\kappa^{-1}}{R_p})^3$ et permet de déterminer a.



Figure 94 : Concordance des données expérimentales avec le modèle de Quemada

Les suspensions les plus diluées sont surestimées par le modèle, en revanche, pour les suspensions de fraction volumique supérieure à 1 %, aux erreurs près, les points expérimentaux suivent le modèle de Quemada. Les résultats obtenus pour le coefficient de l'interpénétration des doubles couches ioniques et la fraction volumique réelle de transition, selon la force ionique, sont présentés dans le tableau ci-dessous.

$I = 1,8 \cdot 10^{-4} M$	$I = 8,8 \cdot 10^{-4} M$	$I = 1,8 \cdot 10^{-3} M$
$\kappa^{-1} = 22,7 \text{ nm}$	$\kappa^{-1} = 10,2 \text{ nm}$	$\kappa^{-1} = 7,2 \text{ nm}$
<i>a</i> = 0,31	<i>a</i> = 0,64	<i>a</i> = 0,88
$\Phi_c^{r\acute{e}elle}=1,7$ %	$\Phi_c^{r\acute{e}elle}=2,0$ %	$\Phi_c^{r\acute{e}elle}=2,1$ %

Tableau 6 : Résultats de l'analyse rhéologique à l'aide du modèle de Quemada

Pour des petites particules, à faible force ionique, le gel apparaît à faible fraction volumique car la portée des interactions répulsives est plus importante et le système se bloque sous l'action de ces forces coulombiennes. Ces interactions sont molles, les sphères de Debye s'interpénètrent significativement, le coefficient d'interpénétration étant de 0,31 comme le montre la Figure 95.



Figure 95 : Représentation du volume exclu à faible force ionique

En augmentant la force ionique, la longueur de Debye diminue de façon importante ; la fraction volumique réelle de transition liquide / gel devrait donc fortement augmenter. Or, ce n'est pas le cas : la fraction volumique correspondant à la transition augmente de 1,7 à 2,1 % lorsque la force ionique augmente de $1,8\cdot10^{-4}$ à $1,8\cdot10^{-3}$ M. Cette augmentation résulte du fait que, quand la force ionique augmente, l'interpénétration des doubles couches ioniques est moins importante ; ainsi, pour $1,8\cdot10^{-3}$ M, le coefficient d'interpénétration est proche de 1 (0,88).

III.2.3.3 Evolution des modules élastique et visqueux des suspensions gélifiées

Les propriétés des suspensions gélifiées sont également impactées par la fraction volumique en particules et la force ionique. Afin de déterminer l'influence de ces paramètres sur les gels de boehmite B7, ceux-ci sont d'abord soumis à une déformation sinusoïdale constante de 1 % d'une fréquence de 1 Hz, pendant au moins 20 min (plus longtemps si G' n'as pas atteint un plateau), afin de qualifier les modules G' et G'' et déterminer si les gels sont plutôt fragiles, ou au contraire très résistants à la déformation. Ensuite ces suspensions gélifiées sont soumises à une contrainte sinusoïdale de fréquence v = 1 Hz, l'amplitude de la contrainte variant de 1 jusqu'à 10⁵ Pa pour les gels plus forts. Les résultats des expériences de balayage en contrainte, afin de déterminer la contrainte seuil σ_s , sont présentés Figure 96. Cette contrainte est déterminée comme la contrainte pour laquelle G' devient inférieur à G''.

L'évolution des modules des suspensions de faible force ionique semble s'interrompre au moment de la chute du module d'élasticité. En fait, pour certains gels concentrés, il arrive qu'ils se rompent d'un coup autour de la contrainte critique. L'erreur sur ces mesures peut être importante (jusqu'à 50 %). Une étude inter-laboratoires (impliquant les laboratoires de D.V. Boger de l'Université de Melbourne en Australie, de P.J. Carreau de l'Ecole Polytechnique de Montreal au Canada, de P. Coussot du Laboratoire des Matériaux, des Structures du Génie Civil en France, de D. De Kee de l'Université de Tulane aux USA, de Q.D. Nguyen de l'Université d'Adelaide en Australie, de C. Tiu de l'Université de Monash en Australie et de H. Usui de l'Université au Japan) a été menée en 2005 et montre que ce type de mesure est compliquée avec des incertitudes du même ordre de grandeur que dans notre cas [128].

Chaque courbe de module élastique G' et visqueux, G'', présente un plateau aux faibles contraintes. Au-delà d'une contrainte oscillante critique, le module élastique chute et le module visqueux passe par un maximum avant de diminuer rapidement. Les modules élastiques sont toujours supérieurs d'au moins une décade aux modules visqueux et augmentent également avec la fraction volumique, de même que la valeur de la contrainte critique augmente avec la fraction volumique.



Figure 96 : Evolution de la contrainte seuil de suspensions gélifiées de la boehmite B7 des quatres forces ioniques étudiées, de gauche à droite et de haut en bas : $I = 1,8 \cdot 10^{-4} M$, $I = 8,8 \cdot 10^{-4} M$, $I = 1,8 \cdot 10^{-3} M$ et $I = 1,1 \cdot 10^{-2} M$. Les symboles pleins correspondent aux G' et les symboles vides aux G''

Lorsque les suspensions gélifiées sont soumises à une oscillation de fréquence et de contrainte constante (choisie de manière à être dans le domaine de linéarité du gel), on constate que les modules élastiques et visqueux sont constants en fonction du temps. Les modules élastiques normalisés par le volume effectif des particules sont présentés en fonction de la fraction volumique réduite de la fraction volumique de transition liquide / gel (ϕ_c), Figure 97. On remarque sur la figure de gauche que la force ionique n'a pas d'influence sur l'évolution des modules élastiques normalisés pour les suspensions de forces ioniques inférieures à la force ionique d'agrégation. Ceux-ci suivent une loi de puissance en (ϕ - ϕ_c)², à l'exception des deux suspensions de forces ioniques I = 1,8·10⁻⁴ M.



Figure 97 : Evolution des modules élastiques normalisés en fonction de la fraction volumique réduite pour les systèmes de faible force ionique à gauche et le système agrégé à droite

Mourchid *et al.* montrent en 1998 que l'amplitude et l'exposant de l'évolution de G' selon la concentration réduite de la concentration à la transition, sont indépendants de la concentration en particule d'argile et de la force ionique [129]. Paineau *et al.*, dans leur étude comparative, trouvent également la même dépendance vis-à-vis de la fraction volumique réduite sans influence de la force ionique. Cette loi de puissance avec un exposant de l'ordre de 2 est caractéristique des systèmes répulsifs [130]. Nous avons vu plus haut, avec les courbes d'écoulement, que la viscosité augmentait quand la force ionique diminuait. Ce résultat plaide également en faveur d'un comportement répulsif où les fractions volumiques effectives en boehmite diminuent avec l'augmentation de la force ionique.

Pour les suspensions de haute force ionique (dans notre cas, supérieure à 10^{-2} M), la dépendance de l'élasticité normalisée est proche de $(\phi-\phi_c)^3$. Les systèmes attractifs présentent généralement une dépendance en puissance de 4 [131]. Pour I = $1,1\cdot10^{-2}$ M, les suspensions sont turbides mais ne sont pas floculées. La puissance de 3 de notre système peut s'expliquer par le fait que les suspensions de boehmite B7 à cette force ionique sont faiblement attractives.

III.2.3.4 Evolution de la contrainte seuil des suspensions gélifiées

Comme le montre la Figure 98, la contrainte critique normalisée par le volume effectif des particules évolue en fonction de la fraction volumique suivant une loi de puissance. Contrairement au module d'élasticité, les systèmes répulsifs suivent une dépendance en fonction, ϕ , identique à celle du système attractif, comme le présente la figure suivante. C'est une loi de puissance cube qui gouverne l'évolution de la contrainte seuil normalisée par la fraction volumique. On remarque également que, plus la force ionique augmente, plus la contrainte seuil diminue.



Figure 98 : Evolution de la contrainte critique en fonction de la fraction volumique

De nombreux travaux sur les argiles mettent en avant une dépendance similaire, quelle que soit la force ionique, comme c'est le cas des systèmes étudiés par Paineau, et que ces systèmes soient répulsifs, Callaghan et Otteville trouvent une dépendance selon 3,2 pour des gels de montmorillonite [132], ou attractifs [131]. La taille et la polydispersité des systèmes sont des facteurs qui peuvent être à l'origine d'écarts à cette dépendance en puissance de 3.

La contrainte seuil est représentée Figure 99 en fonction du module d'élasticité. Ces deux paramètres sont linéairement dépendants l'un de l'autre et la relation entre les deux peut s'écrire :

$$\sigma_s = \gamma_c G'$$
 Équation 50

avec γ_c la déformation critique des suspensions, proche de 0,6 ici, pour laquelle la structure du gel de boehmite B7 se brise.



Figure 99 : Evolution de la contrainte seuil en fonction du module d'élasticité de suspensions de boehmite B7 gélifiées à toutes les forces ioniques

Les expériences de rhéologie dynamique de balayage en déformation n'ont pas pu être réalisées au cours de notre étude car le rhéomètre utilisé, fonctionnant à contrainte imposée, n'est pas assez sensible sur ces systèmes gélifiés en pilotage en déformation et semblait favoriser un phénomène de glissement aux parois.

Cette dépendance linéaire, observée sur d'autres systèmes (argile, boehmite, gibbsite...) montre que la rupture du gel est contrôlée par une déformation critique unique, indépendante de la fraction volumique en particules et de la force ionique. Toutefois, dans le cas de la boehmite B7, $\gamma_c = 0.6$, alors que pour tous les systèmes comparés dans la thèse de Paineau, cette déformation est autour de 0,1. Ten Brinke *et al.*, de même que Ramsay et ses collaborateurs, obtiennent une déformation critique de 0,15 pour des suspensions de colloïdes de boehmite anisotropes [49,53]. Les systèmes de boehmite plaquettaire de faible anisotropie et de petite taille semblent être beaucoup plus résistants à la déformation, à moins que, et c'est plus probable, des problèmes de glissement de la suspension sur le cône-plan soient à l'origine de cette surestimation de la déformation critique.

Cette étude rhéologique montre que les suspensions de boehmite B7 se comportent comme des suspensions de particules sphériques molles et sont des systèmes à potentiel dominant répulsif dont la portée des interactions électrostatiques fortes est comprise entre 6 et 7 nm pour les suspensions étudiées. La transition liquide / gel a lieu lorsque les sphères d'interaction dures sont au contact, ce qui explique l'apparition des gels de boehmite à fraction volumique réelle faible sur les forces ioniques étudiées, qui s'étalent sur une décade.

La fraction volumique de transition augmente légèrement avec la force ionique (pour I $< 10^{-2}$ M).

III.2.4 Diagramme de phase de la boehmite B7

Après la caractérisation rhéologique des suspensions, il est possible de déterminer, avec plus de précision, quelles sont les suspensions dans un état liquide, et celles dans un état gel, ainsi que la position de la transition. Les symboles pleins représentent les suspensions liquides et les symboles vides les suspensions gélifiées.

La ligne en pointillés noirs sur la Figure 100 matérialise la transition liquide / gel pour les suspensions de forces ioniques inférieures à 10^{-2} M. La pente de la transition est légèrement positive jusqu'à des forces ioniques de l'ordre de 10^{-3} M, ce qui est en accord avec la faible anisotropie des particules en suspension. En effet, même si nous avons vu dans le chapitre sur la caractérisation des particules (II.3.3.3.4.2) que les rapports d'anisotropie sont compris entre 1 et 15 pour la B7, nous avons également conclu que les grands rapports d'anisotropie ne pouvaient être attribués qu'à de grandes particules, or on sait grâce à la DLS que la très grande majorité des particules appartient à la plus petite population de taille (1,5 < R_h < 3 nm). L'existence de cette pente positive est renforcée par une expérience présentée ci-dessous, qui a été réalisée à très faible force ionique.



Figure 100 : Diagramme de phase complété de la boehmite B7

III.2.4.1 Suspension à très faible force ionique

Eugène Wigner prédisait l'existence d'un cristal d'électrons dû aux interactions électrostatiques de longues portées ayant pour cause l'augmentation des distances interparticulaires qui devenaient bien plus grandes que le rayon des particules [133]. Plus tard, Pieransky utilise des résines échangeuses d'ions pour abaisser la force ionique de suspensions colloïale [134]. L'utilisation de ces résines a été testée avec succès dans des suspensions d'argile (Laponite) pour former et stabiliser une phase vitreuse de faible fraction volumique par interactions coulombiennes en 2000 [121]. C'est ce type de suspension vitreuse que nous avons réalisé pour compléter le diagramme de phase et corroborer la ligne de transition liquide / gel à pente positive.

Afin d'élaborer un verre de Wigner colloïdal, des résines échangeuses d'ions sont introduites dans une suspension liquide de force ionique et de fraction volumique connue. Les résines vont capter les ions en solution et abaisser ainsi la force ionique de la suspension. Après une journée, la suspension est devenue beaucoup plus visqueuse presque gélifiée mais finit par couler sous son propre poids et n'est donc pas encore un verre colloïdal. Des résines sont à nouveau introduites dans la suspension et le lendemain la suspension ne coule plus. Elle est toujours complètement transparente. La Figure 101 présente les différentes étapes de la préparation de cette suspension à très faible force ionique.



Figure 101 : Etape de la préparation d'un verre colloïdal à partir d'une suspension de B7 : $I = 1,8 \cdot 10^{-4} M$ et $\phi = 1,5 \%$

Ce verre colloïdal est représenté dans le diagramme de phase Figure 103 par le cercle vide en pointillés localisé arbitrairement à une force ionique de $2 \cdot 10^{-5}$ M.

III.2.4.2 Force ionique critique d'agrégation et ligne de floculation

En déterminant la force ionique critique d'agrégation nous cherchons à délimiter la zone d'agrégation du système. Pour des boehmites plaquettaires de type Pural SB3 elle est autour de $1 \cdot 10^{-2} - 1,5 \cdot 10^{-2}$ M [1]. Les suspensions de boehmite B7 gélifiées obtenues à une force ionique de $1,1 \cdot 10^{-2}$ M sont légèrement turbides, alors que les suspensions de forces ioniques inférieures ne le sont pas, comme on peut le voir Figure 102. Si l'on considère la floculation comme l'apparition de gros agrégats, alors les suspensions de force ionique I = $1,1 \cdot 10^{-2}$ M, qui sont des systèmes agrégés du fait de leur turbidité, appartiennent à la ligne de floculation, mais on n'observe pas de flocs visibles à l'œil nu.



Figure 102 : Transparence et turbidité des suspensions stressées de boehmite B7 selon la force ionique

Pour trouver la courbe de floculation, nous ne passons pas par des dialyses à des concentrations en nitrate de potassium rapprochées, mais en ajoutant directement une solution salée concentrée dans la suspension.

La suspension initiale dans laquelle est introduit le KNO₃ possède une force ionique de $1,8\cdot10^{-4}$ M et sa fraction volumique est de 0,4 %. Par un premier ajout de sel, la force ionique est portée à $8,9\cdot10^{-3}$ M. Au moment de l'ajout de la solution saline, une structure floconneuse se forme dans la cuve, mais disparait après que la solution a été remuée. La suspension est devenue légèrement turbide mais elle reste liquide et sans floc. Un second ajout de sel porte la force ionique de la suspension à $1,5\cdot10^{-2}$ M. A nouveau la structure floconneuse apparaît au moment de l'ajout de la solution saline, puis disparaît après agitation.

Après une nuit la suspension a gélifié, le gel formé se brise facilement, mais on n'observe toujours pas de flocs.

Le même protocole a été réalisé sur une suspension deux fois plus concentrée : $\phi = 0.8$ %. La force ionique est portée à $1.1 \cdot 10^{-2}$ M par l'ajout de nitrate de potassium. La suspension gélifie en moins d'une minute, mais aucun floc n'apparaît.

On voit donc qu'il est difficile de déterminer la courbe de floculation de suspensions de boehmite en ajoutant directement une solution de nitrate de potassium dans celles-ci, car elles gélifient avant que les flocs n'aient pu se former. Cependant, chacune des suspensions dont la force ionique a été suffisamment augmentée par ajout de KNO₃, est devenue un gel turbide, comme ceux obtenus par stress osmotique à $I = 1,1\cdot10^{-2}$ M. Les points représentés par des triangles en pointillés sur le diagramme de la boehmite B7, Figure 103, encadre la force ionique critique d'agrégation à défaut de déterminer la ligne de floculation de la boehmite B7. Les suspensions de faible fraction volumique, gélifient à force ionique un peu plus importante.



Figure 103 : Diagramme de phase complété de la boehmite B7

III.3 Etude rhéologique de la Pural SB3

Une étude rhéologique comparable à celle de la boehmite B7 a été menée sur la Pural SB3. Les suspensions gélifient autour de 1 % et deviennent pâteuses à faible fraction volumique (dès 2 %), de ce fait il y a peu de suspensions pour étudier le comportement des suspensions liquides comme gélifiées.

III.3.1 Conditions expérimentales

Toutes les mesures rhéologiques ont été menées à 20 °C sur un rhéomètre à contrainte imposée MCR301, d'AntonPaar. Une géométrie double entrefer est utilisée pour les suspensions liquides, et pour les gels les mesures sont réalisées avec cône-plan ou une géométrie plan-plan striés dans le cas des gels les plus pâteux. La géométrie à double entrefer est haute de 40 mm avec un entrefer d'1mm. Le cône a un diamètre de 50 mm et un angle de 2° et l'entrefer est de 50 µm. Le plan strié a un diamètre de 25 mm et un entrefer de 0,5 mm. Les mesures rhéologiques sont menées sous cloche pour minimiser l'évaporation.

Les Tableau 7 et Tableau 8 décrivent les procédures expérimentales réalisées sur les suspensions de boehmite SB3 liquides, et gélifiées respectivement.

Etape	Paramètre
Cisaillement laminaire ascendant n°1	$\dot{\gamma}$ = 0,01 à 500, 30 à 60 s/pt, (10 pts /décade)
Cisaillement laminaire descendant n°1	$\dot{\gamma}$ = 500 à 0,05 s ⁻¹ , 30 à 60 s/pt (10 pts /décade)
Cisaillement laminaire ascendant n°1'	$\dot{\gamma}$ = 0,01 à 500, 30 à 60 s/pt, (10 pts /décade)
Cisaillement laminaire descendant n°1'	$\dot{\gamma}$ = 500 à 0,05 s ⁻¹ , 30 à 60 s/pt (10 pts /décade)

Tableau 7 : Procédure expérimentale mise en œuvre sur les suspensions liquides de boehmite SB3

Tableau 8 : Procédure expérimentale mise en œuvre sur les suspensions gélifiées de boehmite SB3

Etape	Paramètre
Pré-cisaillement	1 min à $\dot{\gamma}$ = 1 s ⁻¹ (uniquement pour le plan-plan strié)
Balayage en temps	ω = 1 Hz, γ = 1 %, 60 min (linéaire)
Balayage en fréquence	γ = 1 %, et v = 0,01 à 10 Hz (linéaire)
Cisaillement laminaire ascendant	γ̈́ = 0,1 à 1000, 30 à 60 s/pt, (10 pts /décade)
Cisaillement laminaire descendant	$\dot{\gamma}$ = 1000 à 0,1 s ⁻¹ , 30 à 60 s/pt (10 pts /décade)
Balayage en fréquence	γ = 1 %, et ω = 0,01 à 10 Hz (linéaire)
Balayage en contrainte	ω = 0,1 Hz, γ = 1 % et σ = 0,5 à 500 Pa

Comme pour l'étude menée sur le rhéomètre AR2000, le domaine de validité des courbes d'écoulement commence à partir de 1 s⁻¹. En deçà de cette valeur, les mesures ne sont plus fiables.

III.3.2 Détermination de l'état liquide ou gel des suspensions

III.3.2.1 Courbes d'écoulement

Les courbes d'écoulement des suspensions liquides diluées se superposent sur tout le domaine de cisaillement étudié et l'allure des courbes correspond à celle de suspensions colloïdales avec un domaine rhéofluidifiant à faibles taux de cisaillement suivi d'un plateau newtonien, comme le montre la Figure 104. Les courbes ascendantes et descendantes se superposent.



Figure 104 : Rhéogramme d'une suspension diluée de Pural SB3 ($I = 1, 2 \cdot 10^{-3} M - \phi = 0, 3\%$)

Le rhéogramme Figure 105 présente la superposition de courbes d'écoulement ascendantes et descendantes pour une suspension proche de la transition; les courbes ascendantes ne se superposent pas et les courbes descendantes se superposent. Contrairement à la boehmite B7, la deuxième courbe ascendante ne se superpose pas aux courbes descendantes. Ce phénomène se retrouve pour toutes les suspensions proches de la transition. Pour celles-ci, l'allure des rhéogrammes est bien dépendante du temps et ces suspensions sont thixotropes. Les gels concentrés sont difficiles à caractériser de cette façon, les courbes d'écoulement obtenues sont souvent accidentées et peu d'entre elles sont exploitables.



Figure 105 : Rhéogramme d'une suspension de boehmite Pural SB3 proche de la transition liquide / gel ($I = 1,2 \cdot 10^{-3} M - \phi = 0,5\%$)

La détermination des modules élastique et visqueux est réalisée par mesure dynamique en rhéologie oscillante (cf Tableau 8). La comparaison des modules élastique et visqueux est présentée Figure 106 et permet de savoir si la suspension est liquide, $G' \leq G''$ ou gélifiée G' >> G''. Dans le cas des gels, comme pour la boehmite B7, le module élastique est généralement supérieur au module G'' d'au moins une décade, même pour les gels proches de la transition.



Figure 106 : Comparaison des modules élastique et visqueux d'une suspension de boehmite Pural SB3 : $I = 1,9 \cdot 10^{-3} M - \phi = 0,7 \%$, pour v = 1 Hz et y = 1 %

A l'aide de ces données il est possible de confirmer la position des suspensions en phase liquide ou gel sur le diagramme de phase de la boehmite Pural SB3, de la même façon que pour la boehmite B7.

III.3.3 Evolution des propriétés rhéologiques en fonction de la fraction volumique et de la force ionique

III.3.3.1 Evolution de la viscosité

La Figure 107 présente les rhéogrammes de suspensions de Pural SB3 pour les différentes forces ioniques étudiées. Ces rhéogrammes ont été obtenus en suivant la procédure décrite dans le Tableau 7 et en prenant la courbe d'écoulement descendante. Les symboles pleins correspondent aux suspensions liquides et les symboles vides aux suspensions gélifiées.



Figure 107 : Courbes d'écoulement de suspensions de boehmite Pural SB3 pour différentes fractions volumiques et différentes forces ioniques, de gauche à droite et de haut en bas : $I = 4,1\cdot10^{-5}$ M, $I = 1,8\cdot10^{-4}$ M, $I = 1,9\cdot10^{-3}$ M et $I = 1,0\cdot10^{-2}$ M. Les symboles pleins correspondent aux suspensions liquides et les symboles vides aux suspensions gélifiées

La viscosité des suspensions liquides diminue avec la fraction volumique pour les faibles cisaillements. Les plateaux newtoniens sont plus marqués et apparaissent pour des cisaillements plus faibles dans le cas des suspensions diluées (vers 100 s⁻¹). Les suspensions sont donc rhéofluidifiantes pour de faibles cisaillements puis présentent un comportement de fluide newtonien dont la viscosité est souvent proche de celle de l'eau.

Les suspensions gélifiées ont toutes la même allure : la viscosité des suspensions diminue avec l'accroissement de la vitesse de cisaillement sans atteindre de plateau dans la gamme de cisaillement explorée. Les suspensions gélifiées présentent donc un caractère rhéofluidifiant lors de leur écoulement. Les comportements observés pour la boehmite Pural SB3 sont similaires à ceux de la boehmite B7.

III.3.3.2 Transition liquide / gel

Comme pour la boehmite B7 l'allure des courbes d'écoulement évolue en fonction de la concentration en particules. Pour déterminer la transition liquide / gel avec précision, nous avons repris la même méthode que pour la boehmite B7, pour $\dot{\gamma} = 39 \text{ s}^{-1}$. Cependant, il y a très peu de suspensions liquides, donc peu de points pour trouver la transition et le coefficient d'interpénétration des sphères de Debye.

Les résultats, dans ce cas malheureusement approximatifs, sont néanmoins présentés et discutés ci-dessous par rapport au modèle de Quemada (cf. Figure 108).



Figure 108 : Evolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique effective

Les particules sont considérées sphériques, de rayon 1,5 nm, pour les mêmes raisons que pour la boehmite B7. Et de même que pour la boehmite B7, pour les particules considérées aux forces ioniques étudiées, la fraction volumique effective est supérieure à 100 %. Nous avons ainsi cherché à déterminer le coefficient d'interpénétration des sphères de Debye pour chaque force ionique, à l'aide du modèle de Quemada (cf. Figure 91).



Figure 109 : Concordance des données expérimentales avec le modèle de Quemada pour la détermination de a dans les suspensions de Pural SB3

Comme on peut le voir Figure 109, la concordance avec le modèle de Quemada n'est pas bonne pour tout un groupe de point. Cette mauvaise concordance est due aux erreurs de mesures et est accentuée par le manque de suspensions liquides pour déterminer une tendance la plus fiable possible. Les résultats obtenus pour le coefficient de volume exclu selon la force ionique sont présentés dans le Tableau 9. La fraction volumique de transition est prise constante pour toutes les forces ioniques en se référant à l'état des suspensions, liquide ou gel, déterminé par les mesures d'écoulement.

	4	4	2	
$I = 4, 1 \cdot 10^{-5} M$	$I = 1,8 \cdot 10^{-4} M$	$I = 8,6 \cdot 10^{-4} M$	$I = 1,9 \cdot 10^{-3} M$	$I = 1,0.10^{-2} M$
$\kappa^{-1} = 47.5 \text{ nm}$	$\kappa^{-1} = 22.7 \text{ nm}$	$\kappa^{-1} = 10.4 \text{ nm}$	$\kappa^{-1} = 7.0 \text{ nm}$	$\kappa^{-1} = 3.0 \text{ nm}$
	,,	it 10,1 mil	<i>it 7,0</i> IIII	it 5,0 iiii
a = 0.12	a = 0.23	a = 0.51	a = 0.75	a = 1.68
u = 0, 12	a = 0,25	u = 0,51	a = 0, 75	<i>a</i> = 1,00
$\Phi^{r\acute{e}elle} = 0.7.\%$	$h^{r\acute{e}elle} - 0.7\%$	$h^{r\acute{e}elle} - 0.7\%$	$h^{r\acute{e}elle} - 0.7\%$	$h^{r\acute{e}elle} - 0.7\%$
$\Psi_c = 0,770$	$\Psi_c = 0,7.70$	$\Psi_c = 0,770$	$\Psi_c = 0,770$	$\Psi_c = 0,770$

Tableau 9 : Résultats de l'analyse rhéologique à l'aide du modèle de Quemada pour les suspensions de boehmite Pural SB3

De la même façon que les suspensions de boehmite B7, les suspensions de Pural SB3 peuvent être considérées comme des suspensions de sphères molles dont l'interpénétration diminue quand la force ionique augmente. Le coefficient d'interpénétration des suspensions de force ioniques $I = 1,0\cdot10^{-2}$ M est supérieur à 1, ce qui n'est pas possible. On ne peut pas
chercher une fraction volumique de transition plus élevée pour cette force ionique car il existe une suspension gélifiée pour $\phi = 0,73$ %. En revanche, lorsque a $\rightarrow 1$, les particules réelles se rapprochent jusqu'au contact et s'agrègent du fait des interactions de Van der Waals. Cependant, ces suspensions limpides n'ont pas l'aspect d'une suspension de particules agrégées. Il est donc très probable que l'erreur sur le coefficient d'interpénétration soit trop importante pour déterminer correctement l'interaction entre les particules ; en effet nous ne disposons que de deux suspensions liquides pour I = $1,0\cdot10^{-2}$ M pour vérifier le modèle de Quemada.

III.3.3.3 Evolution du module élastique et visqueux des suspensions gélifiées

Les suspensions gélifiées sont soumises à une oscillation de fréquence v = 1 Hz. Les résultats des expériences de balayage en contrainte pour la détermination de σ_s sont présentés Figure 110. Comme pour la boehmite B7, elle est déterminée comme la contrainte pour laquelle G' devient inférieur à G''.

Les courbes de module élastique G' et visqueux G'' présentent un plateau aux faibles contraintes. Au-delà d'une amplitude de contrainte critique, le module élastique chute et le module visqueux passe par un maximum, avec de diminuer fortement. Comme pour la boehmite B7, les modules élastiques sont toujours supérieurs d'environ une décade aux modules visqueux et ils augmentent avec la fraction volumique. La chute du module élastique est de plus en plus tardive avec l'augmentation de la concentration en boehmite : la contrainte critique augmente donc avec la fraction volumique.

Lorsque la contrainte appliquée est constante et inférieure à la contrainte critique, les modules élastiques et visqueux sont constants en fonction du temps pour une fréquence constante. Nous avons représenté les modules élastiques normalisés par le volume effectif en fonction de la fraction volumique réduite de la fraction volumique de transition sol-gel (ϕ_c), comme pour la boehmite B7. On remarque Figure 111, que les modules élastiques suivent, à quelques points expérimentaux près, la même évolution en fonction de leur force ionique, mais contrairement à la boehmite B7, dans le cas de la Pural SB3, plus la force ionique est faible plus le module élastique est important. Cette affirmation est particulièrement vraie si on considère l'écart respectif entre les deux forces ioniques les plus faibles et les autres. Les suspensions suivent une loi de puissance en (ϕ - ϕ_c)^{2,5} confirmant leur caractère répulsif, semblable à celui de la boehmite B7 et autres suspensions colloïdales d'argiles.



Figure 110 : Evolution de la contrainte seuil selon la concentration en boehmite Pural SB3 pour différentes forces ioniques, de gauche à droite et de haut en bas : $I = 4,1\cdot10^{-5}$ M, $I = 8,6\cdot10^{-4}$ M, $I = 1,9\cdot10^{-3}$ M et $I = 1,0\cdot10^{-2}$ M. Les symboles pleins correspondent aux modules élastiques et les symboles vides aux modules visqueux



Figure 111: Evolution des modules élastiques normalisés en fonction de la fraction volumique réduite pour différentes forces ioniques

Les suspensions de faibles fractions volumiques ($\phi = 0,1$ %), pour lesquelles l'erreur n'est pas négligeable, ne sont pas sur les courbes des lois de puissance, de même que le point correspondant à la suspension de force ionique I = $1,9 \cdot 10^{-3}$ M et $\phi = 2$ %.

III.3.3.4 Evolution de la contrainte seuil des suspensions gélifiées

La Figure 112 représente la contrainte critique normalisée par le volume effectif des particules en fonction de la fraction volumique.



Figure 112 : Evolution de la contrainte critique en fonction de la fraction volumique de suspensions de Pural SB3

La force ionique a ici une influence sur l'évolution de la contrainte critique en fonction de la fraction volumique. La contrainte critique est plus importante pour les suspensions de faibles forces ioniques et suit une loi de puissance en ϕ^3 , de la même façon que les suspensions de boehmite B7. En revanche, pour les suspensions à force ionique plus importante, la contrainte est plus faible et la dépendance vis-à-vis de la fraction volumique est de l'ordre de 1,5.

L'énergie cohésive dépend du module élastique et de la contrainte critique [135,136,136]. Cela signifie qu'à faible force ionique il faut fournir plus d'énergie ou appliquer une contrainte plus importante pour déformer les gels de Pural SB3, qu'à haute

force ionique. En revanche, la déformation critique reste la même, quelle que soit la force ionique du système d'après la Figure 113.



Figure 113 : Evolution de la contrainte seuil en fonction du module d'élasticité de suspensions de Pural SB3 gélifiée à différentes forces ioniques

La contrainte critique évolue linéairement avec le module d'élasticité. La pente, qui représente la déformation critique, est de 0,6, comme pour la boehmite B7. Comme pour les suspensions de boehmite B7 il y a certainement glissements lors des mesures, conduisant à cette surestimation de la déformation critique.

Cette étude rhéologique a permis de mettre en avant le caractère répulsif des suspensions de Pural SB3. De plus, comme les suspensions de boehmite B7, les suspensions de boehmite Pural SB3 peuvent être assimilées à des suspensions de sphères molles, dont le rayon augmente et qui s'interpénètrent de plus en plus, à mesure que la force ionique diminue.

III.3.4 Diagramme de phase de la boehmite Pural SB3

Après cette caractérisation rhéologique, l'état gel ou liquide des suspensions est déterminé avec plus de précision qu'avec une simple observation de l'écoulement des suspensions dans les sacs de stress osmotique ; cette caractérisation nous permet de tracer la ligne correspondant à la transition liquide / gel. Les symboles pleins représentent les suspensions liquides et les symboles vides les suspensions gélifiées.



Figure 114 : Diagramme de phase de la Pural SB3 complété

Dans le cas de la Pural SB3 (qui est une boehmite de plus grande pureté que la boehmite B7) nous sommes parvenus à préparer des suspensions de basse force ionique $(I = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ M})$. Cependant, nous remarquons que la pente de la transition liquide / gel est quasi-verticale, sans changement de pente vers les faibles forces ioniques, malgré la faible anisotropie des particules en suspension. Comme pour les suspensions de beidellite de grande taille $(\overline{d_p} = 326 \text{ nm})$, deux phases sont observées ; une seule transition de phase est observée et elle est quasi verticale. En revanche, lorsque Paineau trace les diagrammes de phase pour des particules de beidellites de tailles plus petites ($\overline{d_p} = 286 \text{ et } 209 \text{ nm}$) il obtient un domaine biphasique et un liquide nématique, qu'on n'observe pas pour la boehmite SB3 pourtant constituée de petites particules. Le fait qu'aucun domaine biphasique n'apparaisse pour les suspensions de boehmite est certainement dû au fait que les particules observées sont beaucoup plus petites que les particules d'argiles pour une épaisseur comparable : l'anisotropie des particules de boehmite est très faible, contrairement aux particules de beidellite.

La force ionique critique d'agrégation semble être plus élevée pour la Pural SB3 car pour une force ionique équivalente les suspensions de boehmite SB3 sont encore limpides. Pour I = $1,0\cdot10^{-2}$ M, les suspensions ne présentent pas un caractère agrégé comme c'est le cas de la boehmite B7.

III.4 Equation d'état des systèmes de boehmite

La connaissance de la pression osmotique pour chaque fraction volumique permet de déterminer l'équation d'état du système considéré. Cette équation d'état apporte des informations supplémentaires sur les propriétés des suspensions.

III.4.1 Détermination de la pression osmotique

La pression osmotique est fixée par la concentration en PEG 20000 dans la solution de stress. La pression osmotique initiale dans le bain de stress est déterminée à partir de l'équation utilisée par Robbes quant à la quantité de polymère introduite dans l'eau de dialyse [123]. A la fin du stress, des échanges de solvant ont eu lieu entre la suspension de boehmite et le bain de stress et la concentration finale en PEG 20000 a varié du fait de la migration du solvant d'un compartiment à l'autre. La concentration en polymère peut être retrouvée à partir de la quantité de carbone en solution, car le PEG est la seule source de carbone du système. La concentration de carbone est mesurée par COT-métrie [137]. Une fois les pressions osmotiques finales déterminées, les conditions d'équilibre thermodynamique du système sont connues et il est ainsi possible de tracer l'équation d'état d'une suspension de boehmite pour une force ionique donnée : $\Pi = f(\phi)$.

III.4.2 Cas de la boehmite B7

Comme on peut le voir Figure 115, les fractions volumiques obtenues pour des pressions osmotiques élevées, jusqu'à 25000 Pa, restent relativement faibles, car on ne dépasse pas les 7 % de boehmite B7 en suspension. A fraction volumique fixée on observe également que la pression osmotique décroît quand la force ionique augmente. Ceci est en accord avec la théorie de Poisson Boltzmann (I.2.2.3). A faibles pressions osmotiques, les suspensions sont liquides dans les sacs de dialyse. A partir d'une certaine pression osmotique, comme montré dans les paragraphes précédents, les suspensions ne s'écoulent plus, jusqu'à devenir pâteuses à très fortes pressions osmotiques. Ces observations sont valables pour toutes les forces ioniques inférieures à $1,1\cdot10^{-2}$ M ; à cette force ionique là, les suspensions stressées à faibles pressions osmotiques ne s'écoulent pas.



Figure 115 : Courbes de compression de suspensions de boehmite B7 à différentes forces ioniques

Faisons un zoom sur la région des basses pressions osmotiques pour observer plus en détail le faciès des courbes, Figure 116.



Figure 116 : Zoom des courbes de compression de suspensions de boehmite B7 à différentes forces ioniques aux pressions osmotiques modérées

Les lignes présentées Figure 116 sont des guides pour l'œil. On constate que les courbes correspondant aux forces ioniques les plus faibles (I = $1,8\cdot10^{-4}$ et $8,8\cdot10^{-4}$ M), se découpent en trois parties et présentent un plateau, plus ou moins bien défini, qui commence

pour une fraction volumique de 1.9 ± 0.1 %. L'apparition de ce plateau semble coïncider avec la transition liquide / gel d'après les résultats de rhéologie. En effet, les premiers points des plateaux correspondent aux premiers gels obtenus pour ces deux forces ioniques. Sur la première partie de la courbe de compression osmotique, la pression croît avec l'augmentation de la concentration en particules. A partir de 1,9 \pm 0,1 % en fraction volumique, la pression atteint un pseudo-plateau avant d'augmenter de nouveau avec la concentration en particules. Le plateau de la courbe I = $8.8 \cdot 10^{-4}$ M, de force ionique supérieure à celle de la courbe de force ionique I = $1,8\cdot10^{-4}$ M, est moins marqué que pour cette dernière. Pour I = $1,8\cdot10^{-3}$ M la courbe ne présente pas de palier, seulement un point d'inflexion qui disparaît pour la suspension de force ionique la plus élevée. L'existence d'un plateau traduit généralement l'existence d'une transition de phase du premier ordre au sein d'un système donné. Cependant, dans notre cas, ce plateau n'est pas franc et aucun échantillon biphasique n'est observé, comme dans le cas de Mourchid et al. [122,129]. Ces observations montrent que, pour les suspensions de faibles forces ioniques, il y aurait une transition de phase plus ou moins bien marquée pour une fraction volumique de 1.9 ± 0.1 %, qui pourrait émaner d'une transition du premier ordre (isotrope / nématique) manquée. Ce n'est pas le cas pour la suspension de force ionique la plus élevée, $I = 1,1\cdot 10^{-2}$ M, qui ne subit pas de transition de phase dans cette gamme de fraction volumique et de pression osmotique.

Les suspensions de boehmite diluées, préparées aux plus basses forces ioniques étudiées, sont composées de particules distinctes les unes des autres, que l'on peut considérer sans interaction à faible fraction volumique. Leur comportement peut donc être comparé à celui d'un gaz parfait, ce qui semble être le cas de la suspension de force ionique $I = 1,8\cdot10^{-4}$ M pour des fractions volumiques inférieures à 1,8 %. La pression de ce type de système s'écrit :

$$\Pi = Nk_BT$$
 Équation 51

avec N la densité particulaire, k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Quand les particules entrent en interaction les unes avec les autres, la pression du système est comparée à celle d'un gaz en interaction proposée par Kammerlingh Onnes. Elle

s'exprime alors comme le développement du viriel en puissances croissantes de la densité particulaire :

$$\frac{\Pi}{Nk_BT} = 1 + B_2 N + B_3 N^2 + o(N^2).$$
 Équation 52

Les coefficients B_2 et B_3 sont respectivement les deuxième et troisième coefficients du viriel. Ces coefficients sont reliés au potentiel interparticulaire du système respectivement à 2 et 3 corps. Le signe du deuxième coefficient du viriel, B_2 , est un indicatif de l'interaction dominante du système : si $B_2 < 0$, alors le potentiel dominant du système est attractif, au contraire, si $B_2 > 0$, le potentiel du système est à dominante répulsive.

Nous avons appliqué le développement du viriel aux courbes de compression des suspensions de boehmite B7 pour les différentes forces ioniques. La Figure 117 représente un graphe de la pression normalisée par la densité particulaire en fonction de la fraction volumique. On remarque que les pressions normalisées pour les forces ioniques 1,8·10⁻⁴ et 1,8·10⁻³ M ne suivent le modèle linéaire suivant $\frac{\pi}{Nk_BT} = 1 + B_2N$ que sur très peu de points dans le domaine dilué. La suspension de force ionique I = $8.8 \cdot 10^{-4}$ M suit ce modèle pour la totalité du domaine dilué. On modélise alors cette courbe dans le plan : $\frac{\pi}{Nk_{P}T}$ - densité particulaire, dans le domaine dilué ($\phi < 2$ %). Pour cette modélisation nous avons considéré des particules sphériques d'un rayon de 3 nm. En effet, il s'agit d'une taille de petites particules, qui appartient à la population la plus représentée dans les suspensions de boehmite B7 comme l'ont montré les études MET et DLS. Avec ces hypothèses, le modèle donne un coefficient du viriel B₂ positif. On peut donc en déduire que les interactions dans les suspensions de boehmite B7 sont répulsives. Dans le cas d'un modèle de particules en interaction de cœur dur, le coefficient du viriel est lié au volume de la particule : $B_2 = 4V_p$. Malgré un coefficient de corrélation faible ($R^2 = 0.85$), pour I = $8.8 \cdot 10^{-4}$ M, nous avons calculé le volume des particules à partir du coefficient B₂ pour cette force ionique et les conditions présentées ci-dessus. On obtient $V^{eff} = 7,2 \cdot 10^3$ nm³, soit un rayon de particules de 12 nm. Cette valeur est très supérieure au rayon réel des particules. Cependant, le rayon effectif des particules obtenu en prenant en compte la longueur de Debye est de 13 nm. Nous avons vu dans l'étude rhéologique que l'on pouvait assimiler les suspensions de boehmite à des suspensions de particules sphériques molles de rayon $R_p^{eff} = R_p + \kappa^{-1}$. L'ordre de grandeur du deuxième coefficient du viriel, B2, est donc bon.

Les deux autres courbes ont également été modélisées de la même façon, mais seulement à titre indicatif, car il y a peu de points dans le domaine dilué. On observe la tendance suivante : les coefficients du viriel B_2 sont toujours positifs et diminuent quand la force ionique augmente, passant de 10^{-22} à 10^{-23} puis 10^{-24} m³. L'amplitude des forces répulsives diminue d'un facteur 100 lorsque la force ionique augmente d'une décade. On peut donc supposer que les suspensions de force ionique à 10^{-2} M sont soumises à un potentiel dominant attractif.

Ces résultats vont dans le même sens que ce que l'on observe sur les courbes de compression avec les paliers de moins en moins marqués jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de palier et que B_2 devienne trop faible ou que le système soit devenu agrégatif.



Figure 117 : Courbe de pression osmotique normalisée par la densité particulaire en fonction de la fraction volumique pour les suspensions de boehmite B7 de force ionique $I = 1,8 \cdot 10^{-4} M$ (symboles sphériques), $I = 8,8 \cdot 10^{-4} M$ (symboles en losange) et $I = 1,8 \cdot 10^{-3} M$ (symboles carrés)

III.4.3 Cas de la boehmite Pural SB3

Le graphe suivant représente les courbes de compression des suspensions de Pural SB3 pour cinq forces ioniques.



Figure 118 : Courbes de compression de suspensions de boehmite Pural SB3 à différentes forces ioniques

Comme on peut le voir Figure 118, les fractions volumiques obtenues pour des pressions osmotiques élevées, jusqu'à 30000 Pa, sont du même ordre que dans le cas de la boehmite B7, car on ne dépasse pas les 7 % de Pural SB3 en suspension pour des pressions osmotiques similaires. Comme pour la boehmite B7, on remarque que la pression osmotique diminue pour des fractions volumiques en particules égales quand la force ionique, I, croît en accord avec la théorie de Poisson-Boltzmann, excepté pour la courbe de force ionique I = $1,8\cdot10^{-4}$ M, dont on a constaté expérimentalement le comportement inadéquat avec la théorie. Cependant, cet écart entre les différentes forces ioniques est faible devant celui observé pour la boehmite B7. Si nous regardons plus en détail les courbes de compression pour les pressions osmotiques inférieures à 5000 Pa, on obtient la Figure 119.



Figure 119 : Zoom des courbes de compression de suspensions de boehmite Pural SB3 à différentes forces ioniques aux pressions osmotiques modérées

Toutes les courbes de compression présentent des paliers plus ou moins bien définis, et plus ou moins grands, selon la force ionique. De manière globale, plus la force ionique est élevée plus le plateau semble apparaître pour de faibles fractions volumiques : pour la force ionique la plus faible I = $4,1\cdot10^{-5}$ M le point d'inflexion apparaît vers 0,7 %, sauf pour la force ionique la plus élevée I = $1,0\cdot10^{-2}$ M, pour laquelle il apparaît vers 0,3 %, et pour la suspension de force ionique I = $8,6\cdot10^{-4}$ M dont le plateau apparaît plus tard ($\phi = 0,9$ %). La précision de position du plateau est très dépendante du nombre de points qui le définissent, seulement deux points pour la plupart des courbes, ce qui explique que les plateaux ne soient pas tout à fait horizontaux et ne commencent pas à des fractions volumiques décroissantes, quand la force ionique augmente (c'est le cas de la courbe symbolisée par des carrés à une force ionique intermédiaire dont le plateau commence pour une fraction volumique plus élevée que pour les autres suspensions). Cependant, avec le positionnement de la transition liquide / gel et les résultats de rhéologie, on peut penser que le début des différents paliers est proche de $\phi = 0,7$ %.

Nous aurions pu vérifier cela avec l'application du développement limité du viriel aux suspensions diluées pour les différentes forces ioniques. Malheureusement, les suspensions de faibles pressions osmotiques sont difficiles à obtenir. Dans le cas de suspensions de Pural SB3 nous n'avons pas suffisamment de points pour faire la même étude qu'avec la boehmite B7.

III.4.3.1 Réversibilité de la transition

Nous avons vu que dans le cas de la boehmite B7, pour des suspensions de force ionique inférieure à 10⁻³ M, la courbe de compression avait l'allure d'une équation d'état de transition de phase. Dans le cas d'une transition de phase du premier ordre, la transition n'est pas réversible et présente une hystérésis. Nous avons testé la réversibilité de cette transition pour une suspension de boehmite B7. Pour une force ionique donnée : une suspension liquide a été soumise à un stress osmotique pour la concentrer, l'amenant au-delà de la transition liquide / gel, puis une partie de la suspension gélifiée a été utilisée pour les caractérisations de la phase obtenue, le reste du gel a été soumis à une décompression osmotique pour ramener la suspension dans un état en-deçà de la transition, i.e. dans l'état liquide. La Figure 120 présente la courbe de compression de la force ionique 8,8·10⁻⁴ M avec une suspension liquide $(\phi = 0.86 \pm 0.07 \%)$ qui a été soumise à une pression osmotique de 6500 Pa ainsi concentrée jusqu'à $\phi = 2,63 \pm 0,07$ % puis regonflée dans une solution de PEG 20000 à 2000 Pa ($\phi =$ 1,64 \pm 0,07 %). Cette suspension regonflée est comparée à la même suspension liquide initiale soumise uniquement à un stress osmotique de 2000 Pa : $\phi = 1,25 \pm 0,1$ %. La suspension regonflée redevient liquide mais sa fraction volumique est plus importante que celle attendue au bout de 6 semaines (le stress osmotique pour dégonfler la membrane de dialyse dure 4 semaines), la transition n'est donc pas strictement réversible. Ce résultat est également en accord avec le fait que les suspensions présentent un potentiel d'interactions interparticulaires répulsif. En effet, un système où les interactions sont attractives et conduisent à l'agrégation des particules est généralement permanent et la transition n'est donc pas réversible.



Figure 120 : Courbe de compression pour $I = 8,8 \cdot 10^{-4}$ M pour vérifier la réversibilité de la transition liquide / gel

III.5 Biréfringence des systèmes

Les observations par SAXS et par microscopie électronique ont montré que les particules de boehmite sont faiblement anisotropes. Cette anisotropie pourrait être à l'origine d'un ordre d'orientation conduisant à des comportements optique et rhéologique particuliers. L'objet de cette partie est de déterminer si, comme Mange et Morin [12,100], nous observons sur nos systèmes de boehmite plaquettaire des comportements semblables.

III.5.1 Principe de la mesure

La lumière est une onde plane constituée d'un champ électrique perpendiculaire à la direction de propagation. La projection du champ électrique dans un plan perpendiculaire au sens de propagation de la lumière est un cercle. Lorsque cette onde passe au travers d'un polariseur, seule la composante du champ électrique parallèle à l'axe de polarisation du polariseur est transmise. L'intensité en sortie est moindre et la lumière est alors polarisée de façon rectiligne. Un second polariseur est positionné derrière le premier. La lumière est transmise si l'axe de polarisation de la lumière est parallèle à l'axe de polarisation du premier polariseur, *i.e.* si les deux polariseurs sont en position parallèle (axes de polarisation à 90° l'un de l'autre, aucune lumière n'est transmise.

Les mesures optiques sont réalisées à l'aide d'un polariseur, qui polarise rectilignement la lumière, et d'un analyseur, placé perpendiculairement au premier polariseur, bloquant ainsi le passage de la lumière. Un échantillon isotrope placé entre les deux ne laissera pas passer la lumière en sortie de système, car la lumière entre et sort de l'échantillon sans être modifiée ; son axe de polarisation après passage au travers du premier polariseur est toujours perpendiculaire à celui de l'analyseur. En revanche, si un échantillon biréfringent est placé entre le polariseur et l'analyseur, cet échantillon modifiera l'axe de polarisation de la lumière et une partie de la lumière passera à travers l'analyseur. En effet, un matériau biréfringent présente deux indices de réfraction. Une onde linéaire polarisée rectilignement qui traverse un tel matériau se divise en deux, dont l'une présente un retard par rapport à l'autre. Les axes de polarisation de ces deux ondes sont perpendiculaires l'un à l'autre. La lumière n'est plus polarisée rectilignement et une composante du champ électrique est alors parallèle à l'axe de polarisation de l'analyseur ; de la lumière est observée à la sortie du système. L'observation de la biréfringence est souvent utilisée pour explorer les diagrammes de phase de systèmes colloïdaux anisotropes et caractériser les phases de cristaux liquides [38,130,138]

III.5.2 Etude de la biréfringence sans cisaillement

La biréfringence des différentes suspensions est étudiée entre polariseurs croisés. L'échantillon, liquide ou gel, est déposé en faible quantité sur une lame de verre et recouverte d'une lamelle de verre. Lors de la mise en place de l'échantillon on veille à minimiser le cisaillement de l'échantillon afin de ne pas induire une biréfringence liée à ce cisaillement. La lame de verre est ensuite observée à l'aide d'un microscope équipé d'un analyseur et d'un polariseur mobile. Afin de contrôler la qualité de l'extinction entre les polariseurs croisés du microscope on vérifie auparavant la lumière du microscope sans échantillon entre les polariseurs croisés : la lumière s'éteint. On observe également un échantillon test biréfringent, des lames minces de roches, pour lequel on observe effectivement des domaines qui s'éteignent et se rallument selon la position du polariseur. En position croisée des domaines de la lame mince restent allumés.

Les suspensions de boehmites B7 et Pural SB3 sont alors observées à l'aide de ce microscope et quel que soit l'échantillon étudié, aucune biréfringence n'est observée. Tous les échantillons s'éteignent lorsque les axes des polariseur et analyseur sont perpendiculaires, comme le montre la Figure 121 pour un gel de boehmite B7. Si les particules anisotropes sont orientées de façon aléatoire dans toutes les directions de l'espace au sein du système, cela revient à considérer un système macroscopiquement isotrope, qui ne change pas l'axe de polarisation de la lumière incidente.



Polariseurs parallèles

Polariseurs croisés

Figure 121 : Photographies d'un gel de boehmite B7 entre polariseurs parallèles et croisés

On peut donc dire qu'en l'absence de cisaillement, il n'y a pas de biréfringence dans les systèmes statiques de boehmite B7. Cependant, comme la mise en place de l'échantillon en fine couche homogène et sans cisaillement est difficile dans ces conditions, d'autres expérimentations ont été réalisées sur des suspensions dont le stress est terminé, mais sont encore dans les sacs de dialyse. L'observation des suspensions dans ces conditions se fait sans prélèvement, donc sans cisaillement.

Pour cela, le dispositif expérimental est présenté Figure 122. Un laser polarisé verticalement est aligné avec un polariseur et l'échantillon sur un banc optique. L'alignement du laser est réalisé de façon à ce qu'aucune réflexion du faisceau lumineux sur la membrane du sac ne vienne perturber l'observation. La lumière polarisée traverse le sac de dialyse placé devant un polariseur. Le montage expérimental est validé de la façon suivante : dans le cas où aucun échantillon n'est placé devant le polariseur, lorsque celui-ci est parallèle au plan de polarisation du laser, un point lumineux rouge ($\lambda_{laser} = 633$ nm) se projette sur le mur. A l'inverse, quand les plans de polarisation du polariseur et du laser sont à 90°, le point lumineux s'éteint. Un sac de dialyse rempli d'eau est observé entre polariseurs croisés et aucune biréfringence n'est observée : l'observation de cet échantillon témoin nous permet de dire que la membrane des sacs de dialyse n'est pas biréfringente en son centre.

Les suspensions de boehmite B7 observées avec ce montage sont les suivantes : I = $1,8\cdot10^{-3}$ M et $\phi = 2,9$ % (gel répulsif) et I = $1,1\cdot10^{-2}$ M de fraction volumique 4,8 % (gel agrégatif). Pour la boehmite SB3, une seule suspension est étudiée : I = $4,1\cdot10^{-5}$ M et $\phi = 2,6$ % (gel répulsif). Pour l'étude de la suspension de beohmite SB3 et de la suspension de boehmite B7 à force ionique $I = 1,1 \cdot 10^{-2}$ M, quand le polariseur est parallèle, on observe la projection d'une tâche de diffusion rouge sur le mur, et non plus d'un simple point lumineux, dans les conditions d'observation réalisées avec le montage présenté Figure 122. Cette tâche est la figure de speckle associée à la diffusion produite par l'échantillon observé. Lorsque l'analyseur est placé derrière l'échantillon, la figure de speckle s'éteint, et ce, pour tous les échantillons observés à l'aide de ce montage. Cela signifie que ces deux suspensions ne sont pas biréfringentes.



Figure 122 : Photographie du montage expérimental avec et sans polariseur. La tâche rouge observée sur l'écran et photographiée en bas à droite est la figure de speckle de l'échantillon gélifié observé

En revanche, concernant le gel répulsif de boehmite B7 à $I = 1,8 \cdot 10^{-3}$ M, on observe la figure de speckle se rallumer (quel que soit l'endroit dans le sac de dialyse) lorsque les

champs de polarisation sont perpendiculaires. Cet échantillon a également été observé en champ large, sous une lumière jaune, polarisée à l'aide d'un polariseur. On observe, Figure 123, de la dépolarisation avec plusieurs dégradés de couleurs sur des domaines spatiaux plus ou moins grands.



Figure 123 : Photographie de la dépolarisation observée sur la suspension de boehmite B7 $I = 1,8 \cdot 10^{-3} M$ et $\phi = 2,9 \%$. Le diamètre du sac de dialyse est de 1,7 cm

On conclut donc que certaines suspensions dépolarisent la lumière et d'autres non. A première vue, les suspensions à force ionique trop importante, pour laquelle on observe de la micro-agrégation, ne sont pas biréfringentes, car elles ne dépolarisent pas la lumière. Le gel répulsif de Pural SB3 ne présente pas de dépolarisation, alors que celui de la boehmite B7 oui. Pour les suspensions de boehmite B7 répulsives il faudrait faire des observations sur d'autres suspensions afin de déterminer l'origine de cette dépolarisation : biréfringence ou simple inhomogénéité dans la suspension.

III.5.3 Etude de la biréfringence sous cisaillement

Dans le cas de suspensions de particules anisotropes les suspensions peuvent être rhéofluidifiantes. Les particules s'alignent alors sous l'effet du cisaillement selon sa direction. Ce mouvement d'ensemble des particules sur de longues distances uniformise la direction des particules dans l'échantillon selon la direction de celui-ci. Le matériau devient alors macroscopiquement anisotrope et peut présenter de la biréfringence. En effet, lorsque le cisaillement commence, les particules s'orientent et la suspension devient anisotrope, modifiant ainsi l'axe de polarisation de la lumière. Celui-ci n'est plus nécessairement

orthogonal au plan de polarisation de l'analyseur et une partie de la lumière sort du système. L'extinction se produit uniquement quand les particules sont parallèles au plan de polarisation de l'analyseur.

Nous avons vu que les suspensions de boehmite sont légèrement anisotropes et de petites tailles, ce qui, *a priori*, ne favorise pas l'alignement des particules sous cisaillement. Cependant, Morin a observé de la biréfringence sur des suspensions de boehmite Pural SB3, de propriétés assez proches de nos suspensions, en leur appliquant un cisaillement avec le même dispositif que celui présenté ci-dessous, résultat qui a été confirmé avec une expérimentation en rhéo-SAXS. Nous avons donc étudié la biréfringence de nos systèmes sous cisaillement à l'aide d'une cellule de cisaillement en géométrie plan – plan placée entre un analyseur et un polariseur croisés, afin de comparer nos suspensions aux siennes.

La cellule est présentée Figure 124. Elle est constituée d'un moteur qui entraîne le fond (plan mobile) en verre d'un diamètre de 30 mm sur lequel est placé l'échantillon. Le second plan de verre est posé sur une entretoise et confine l'échantillon entre les deux plans. L'échantillon doit remplir tout l'espace entre les deux plans.



Figure 124 : Photographie du montage de la cellule de cisaillement

Lorsque l'échantillon est au repos, il n'y a pas de biréfringence observée, confirmant les observations précédentes réalisées sans cisaillement entre deux lames minces ou dans les sacs de dialyse. Cette cellule produit un cisaillement radial, les particules s'orientent selon des lignes de direction circulaire. Dans cette configuration, une suspension anisotrope est à l'origine d'une figure caractéristique : la croix de Malte.

Au cours de ces observations, seuls les suspensions liquides et les gels de faibles fraction volumiques ont pu être étudiés avec cette cellule ; en effet les gels concentrés sont

trop pâteux pour être cisaillés correctement avec ce montage (en raison du glissement aux parois).

Les observations menées sur les suspensions de Pural SB3 sont toutes négatives : parmi les suspensions de Pural SB3 étudiées aucune ne présente de biréfringence sous écoulement. Dans sa thèse, Morin observe au contraire une birefringence légère sur ses suspensions de Pural SB3 dans l'eau pour des fractions volumiques comprises entre 1 et 5 %. La force ionique de ces suspensions n'est pas connue précisément. Les suspensions observées dans le cadre de notre étude en biréfringence sous cisaillement ont des fractions volumiques comprises entre 0,5 et 2 %, soit des suspensions liquides et des gels proches de la transition. Ces faibles fractions volumiques associées à un système colloïdal différent (condition de préparation des suspensions différentes, transition liquide / gel observée vers 5 % dans le cas de Morin contre moins de 2 % pour nous) pourraient expliquer que nous n'observons pas de biréfringence, contrairement à Morin.

Pour les suspensions de boehmite B7, on observe des comportements différents selon la force ionique et la fraction volumique.

Pour les suspensions de force ionique I = $1,8\cdot10^{-4}$ M, aucune biréfringence n'est observée sur les suspensions liquides, ni sur le premier gel dont $\phi = 1,75\%$ (à la transition). Le comportement d'autres gels n'a pas pu être observé, soit par manque de produit, soit du fait de leur consistance déjà trop pâteuse, rendant le cisaillement impossible à la vitesse de cisaillement mise en œuvre ($\dot{\gamma} = \frac{\Gamma R}{H} = 110 \text{ s}^{-1}$, avec la vitesse de rotation $\Gamma = 38 \text{ rpm}$).

En ce qui concerne les suspensions de forces ioniques intermédiaires (I = $8,8\cdot10^{-4}$ et $1,8\cdot10^{-3}$ M) les suspensions diluées de fraction volumique inférieure à 2 % ne présentent pas de croix de Malte. En revanche, pour les gels de faibles fractions volumiques (2,0 % pour I = $8,8\cdot10^{-4}$ M et 2,4 % pour I = $1,8\cdot10^{-3}$ M) la croix de Malte apparaît instantanément après la mise sous cisaillement de l'échantillon. Elle persiste plus de 3 minutes après l'arrêt du cisaillement.

Pour I = $1,1\cdot10^{-2}$ M, quelle que soit la fraction volumique, aucune biréfringence sous cisaillement n'est observée sur les systèmes agrégés. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les particules anisotropes s'agrègent de façon aléatoire, formant ainsi des agrégats isotropes, surtout quand ils deviennent de plus en plus gros. En constatant qu'il n'y a pas de

biréfringence induite par cisaillement sur ces systèmes agrégés, on peut penser que les particules ne s'agrègent pas selon une direction privilégiée ; si c'était le cas, l'anisotropie des agrégats deviendrait plus grande que celle des particules et serait à l'origine d'une croix de Malte sous cisaillement.

Les Figure 125 et Figure 126 résument les résultats obtenus en biréfringence avec cisaillement des échantillons.



Figure 125 : Photographies d'un témoin avec cisaillement entre polariseurs parallèles et croisées et de deux échantillons de force ionique $I = 1,8\cdot10^{-3}$ M pour des fractions volumiques proches de la transition avant et après



Figure 126 : Evolution de la biréfringence des gels proches de la transition en fonction de la force ionique

III.5.4 Discussion

La croix de Malte observée pour les suspensions de forces ioniques intermédiaires n'est pas due à l'alignement des particules sous le cisaillement. En effet, celles-ci sont trop petites ; et même si la biréfringence était due à l'alignement de ces petites particules, la biréfringence disparaîtrait dès l'arrêt du cisaillement et ne persisterait pas plusieurs minutes. Pour des particules de type discoïdal d'un rayon de 3 nm, le nombre de Peclet, comparant les effets hydrodynamique au mouvement brownien sous cisaillement, est très inférieur à 1:

$$Pe_{rh\acute{e}o} = \frac{6\pi\eta_{0}\dot{\gamma}R_{p}^{3}}{k_{B}T} = 1.4 \cdot 10^{-5} \ll 1 \qquad \acute{Equation 53}$$

avec η_0 la viscosité du fluide suspendant, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement appliqué et R_p le rayon de la particule. Pour que les particules s'alignent dans le flux il faut que l'effet des forces hydrodynamiques soit plus important que le mouvement brownien, c'est-à-dire que Pe_{rhéo} > 1. Le rayon des disques doit être supérieur à 125 nm pour remplir cette condition pour un cisaillement de 110 s⁻¹. Des objets de cet ordre de grandeur pourraient correspondre à des méso-domaines dans lesquels les particules présentent un ordre d'orientation local. Cette hypothèse a déjà été étayée dans différents travaux menés sur des argiles. Ramsay a étudié des suspensions d'argiles sous cisaillement en diffusion de neutrons et conclut qu'au repos, il existe un ordre d'orientation local des particules plaquettaires sur des domaines supérieurs à 100 nm qui dépend du diamètre des particules et de leur concentration [139]. Mourchid et al. ont observé sur les spectres SAXS une sous-corrélation sur une échelle de 30 à 200 nm. Ils expliquent cette sous-corrélation comme l'existence de zones où les particules dans les gels de laponite sont orientées ; l'orientation des particules est confirmée par la biréfringence émise par les gels de laponite sous faibles contraintes [122,140]. Selon Lécolier, le fait que ces gels de laponite, biréfringents sous faible contrainte, coïncident avec l'apparition du plateau de l'équation d'état montre qu'il existe une micro-séparation de phase. Ces gels seraient des suspensions pseudo-biphasiques constitués de domaines isotropes et nématiques [141]. Toujours concernant les suspensions d'argiles, Morvan met en avant l'existence de poches d'eau piégées entre des zones concentrées en montmorillonites et pour lesquelles les particules d'argiles sont organisées en feuillets donnant lieu à la formation d'un gel, même à faible fraction volumique [142].

Dans notre cas, la biréfringence apparaît également pour les gels correspondant au début du plateau de la courbe de compression osmotique. Cependant, la fraction volumique (~1,9 %) ne correspond pas à la fraction limite d'existence des phases isotrope et nématique, selon la théorie d'Onsager [143]. En effet, pour des particules de 6 nm d'envergure et de si faible anisotropie ($d_p = 6$ nm et e = 3 nm), le modèle d'Onsager prévoit l'apparition de la phase nématique pour une fraction volumique de l'ordre de 200 %. Même en considérant les corrections apportées par Eppenga et Frenkel [144], la phase nématique apparaîtrait pour une fraction volumique proche de 150 %. L'anisotropie des particules et leur taille sont trop faibles pour engendrer un ordre d'orientation selon ces théories ; de fait, le modèle d'Onsager s'applique à des suspensions très diluées de particules infiniment anisotropes en répulsion stérique, ce qui est loin d'être notre cas.

Le modèle d'Onsager met en relation deux termes d'entropie qui sont chacun liés à l'entropie de position et à l'entropie d'orientation, ainsi qu'un terme prenant en compte l'énergie d'interaction de cœur dur. Ce dernier terme dépend aussi de l'orientation des particules et est minimal pour des particules parallèles. Dans le cas de petites particules faiblement anisotropes les termes prenant en compte l'orientation des particules tendent vers celui de sphères (soit vers 1) et il ne reste plus que le terme d'interaction de cœur dur et d'entropie de position. L'agencement ordonné est dû à l'exacerbation de l'anisotropie des particules à mesure que κ^{-1} diminue du fait que les particules sont de plus en plus « nues » (elles ne sont plus considérées comme sphériques mais comme anisotropes) [139,140,145].



Figure 127 : Schéma de représentation des méso-domaines

III.6 Organisation structurale des particules en suspensions / facteur de structure S(q)

Les mesures de SAXS sont également un moyen de sonder la structure d'un système et d'observer, le cas échéant, si un ordre de position et/ou d'orientation s'est mis en place en observant l'existence d'un facteur de structure. Ce facteur de structure représente l'organisation structurale des particules et leur corrélation entre elles, au sein de l'échantillon.

III.6.1 Principe

Dans le cas de particules sphériques monodisperses et dures présentant des interactions répulsives au contact et nulles au-delà, le facteur de structure possède une solution analytique selon la théorie de Percus-Yevik. Les paramètres ajustables de cette solution sont la fraction volumique en particules et le rayon des particules [59,146,147]. Les particules des suspensions colloïdales réelles sont généralement en interaction et pas seulement de type sphères dures. Ces interactions répulsives modulent la position relative des particules et donc l'intensité diffusée. Cette modulation est prise en compte dans le facteur de structure S(q). Si S(q = 0) < 1 alors les interactions sont répulsives, et le facteur de structure présente un pic d'interaction. Au contraire, si le facteur de structure pour le vecteur d'onde nul est supérieur à l'unité les interactions sont attractives [109]. De même, les suspensions réelles sont également souvent polydisperses et cela impacte le facteur de forme, mais peut aussi impacter le facteur de structure. Une polydispersité importante tend à diminuer la hauteur du premier pic de corrélation et augmenter l'amortissement des pics suivants, par rapport à une suspension monodisperse [148]. La relation entre le facteur de structure et l'intensité est la suivante :

$$\frac{I(q)}{\phi V_p \Delta \rho^2 P(q)} = S(q).$$
 Équation 54

Il est nécessaire de connaître le facteur de forme des particules pour déterminer le facteur de structure. Dans le cas où les particules sont bien définies, le facteur de forme peut être calculé explicitement. Dans le cas de nos suspensions de boehmites, dont les particules sont mal définies et polydisperses en forme et en taille, le facteur de forme a été mesuré à partir d'une suspension la plus diluée possible, pour ne pas présenter d'interaction ni de corrélation, afin de prendre en compte cette polydispersité.

L'intensité diffusée divisée par le facteur de forme de la suspension très diluée représente alors uniquement le facteur de structure des particules et donc l'information relative à la corrélation entre les particules (interaction, ordre d'organisation...). Ce facteur de structure s'observe aux faibles vecteurs d'onde dans le domaine de Guinier. Le facteur de structure permet de déterminer les interactions dominantes entres les particules et leur agencement le cas échéant dans les suspensions concentrées gélifiées.

L'analyse des pics de structure permet de déterminer la distance moyenne interparticulaire :

$$r^* \sim \frac{2\pi}{q^*}$$
 Équation 55

où q^* est le vecteur d'onde obtenu au maximum du pic de corrélation. L'évolution des pics de structure en fonction de la fraction volumique permettent de déterminer les lois de gonflement auxquelles le système est soumis. Les lois de gonflement donnent des informations sur la structure locale des systèmes colloïdaux étudiés [149].

- Si r^* suit une loi de puissance en $\phi^{-1/3}$ le gonflement est de type volumique dans les trois directions de l'espace.
- Une loi de puissance en $\phi^{-1/2}$ suppose un gonflement bidimensionnel.
- Lorsque la distance interparticulaire en fonction de l'inverse de la fraction volumique, le gonflement est unidimensionnel, et concerne entre autre les phases lamellaires.

III.6.2 Préparation des échantillons

L'appareil est calibré au début de la série d'expérimentations dans le but d'avoir les mêmes paramètres de calibration pour une même série. Les échantillons sont ensuite passés les uns après les autres par ordre croissant de fraction volumique.

Les suspensions liquides sont placées dans des capillaires. Lors de la mise en place de l'échantillon dans le capillaire, celui-ci subit un cisaillement pouvant entraîner la mise en place d'un ordre orientationnel au sein de l'échantillon, sur des domaines de tailles supérieurs à la longueur d'onde du rayonnement X ($\lambda_{SAXS} = 1,5418$ Å). Les suspensions gélifiées sont placées dans des cellules en forme de puits de très faible profondeur, l'épaisseur de l'échantillon est alors de l'ordre de 0,4 mm. La mise en place de l'échantillon est délicate et il

est possible que l'échantillon soit cisaillé, comme pour les suspensions liquides introduites dans les capillaires. A cause de cette mise en place pouvant induire un certain ordre au sein des échantillons, ceux-ci sont préparés à l'avance, afin de laisser du temps à l'échantillon pour relaxer, et retrouver sa configuration initiale avant leur observation aux rayons X. Il ne faut pas attendre trop longtemps cependant, car l'échantillon sèche et se concentre. Nous avons constaté que tous les spectres 2D (avant le regroupement azimutal) présentent des diffusions isotropes, ce qui implique qu'il n'y a pas d'orientations préférentielles sur le chemin optique et sur les axes de vorticité considérés.

III.6.3 Facteur de structure S(q) de suspensions de boehmite B7

Cinq suspensions de boehmite B7 à force ionique $I = 1,8 \cdot 10^{-4}$ M, dont trois liquides et deux gélifiées et cinq suspensions de B7 à force ionique $I = 8,8 \cdot 10^{-4}$ M, deux liquides et trois gels, sont étudiées en SAXS dans le but d'extraire le facteur de structure de ces systèmes. Un pic de corrélation est observé pour chaque suspension, à l'exception de la suspension la plus diluée, de fraction volumique 0,6 %, à force ionique $I = 8,8 \cdot 10^{-4}$ M, sur la Figure 129, qui représente les spectres et les facteurs de structure des suspensions. Dans l'ensemble, les pics de corrélation observés sur ces systèmes sont peu intenses et larges dans le cas des gels. Ce pic devient de plus en plus prononcé avec l'augmentation de la concentration en particules dans les suspensions liquides. En revanche, après la transition liquide / gel, son intensité s'affaiblit. Les suspensions sont obtenues par compression osmotique, et, selon Ragueh, l'abaissement du pic de corrélation peut s'expliquer par la diminution des tailles maximales des particules et leur rapprochement induit par la compression osmotique, qui serait plus sensibles dans les suspensions plus concentrées. Une importante polydispersité peut également être à l'origine d'une faible hauteur de pic [59,111].



Figure 128 : Spectres de diffusion, en haut, et facteur de structure, en bas pour des suspensions de forces ioniques $I = 1,8 \cdot 10^{-4} M$



Figure 129 : Spectres de diffusion, en haut, et facteur de structure, en bas, pour des suspensions de forces ioniques $I = 8,8 \cdot 10^{-4} M$

Les facteurs de structure, S(q), sont inférieurs à l'unité aux faibles vecteurs d'onde. Cela montre que les particules sont en interactions répulsives, quelle que soit la concentration de la suspension (exceptée la suspension $\phi = 0.6$ % et I = $8.8 \cdot 10^{-4}$ M). A cette force ionique, les suspensions sont donc dominées par des potentiels répulsifs. Les premiers résultats concernant le deuxième coefficient du viriel sur ce système, présentés en III.4.2, sont donc confirmés par ces observations en SAXS. Le vecteur d'onde obtenu au maximum du pic de corrélation, noté q^{*}, permet de déterminer la distance interparticulaire selon la formule suivante : $r^* \sim \frac{2\pi}{a^*}$. Cependant, la faible intensité des pics de corrélation est source d'erreur pour la détermination de q^{*} et donc pour d^{*} (l'erreur sur la distance interparticulaire est estimée à \pm 5 %). La distance interparticulaire correspondant à la fraction volumique la plus faible (0,6 %) pour les deux forces ionique étudiées est de 48 nm. Dans le cas de la force ionique la plus faible, $I = 1.8 \cdot 10^{-4}$ M, cette distance interparticulaire est du même ordre de grandeur que deux fois la longueur de Debye ($\kappa^{-1} = 22.7$ nm). Les particules subissent donc des interactions répulsives sensibles car leurs sphères de Debye sont en contact, ce qui explique l'existence du pic de corrélation plus prononcé que pour la suspension de force ionique I = $8,8 \cdot 10^{-4}$ M. En effet, pour les suspensions de force ionique plus élevée : I = $8,8 \cdot 10^{-5}$ ⁴ M, la longueur de Debye est de 10,2 nm. A faibles factions volumiques, les distances moyennes entre particules sont deux fois supérieures à la longueur de Debye on peut donc conclure que, dans le cas de suspensions suffisamment diluées, les sphères de Debye ne sont pas en contact et les interactions exercées entres particules sont plus faibles qu'à moindre force ionique, d'où un pic de corrélation moins prononcé. A mesure que la fraction volumique augmente, q^{*} se déplace vers les plus grands vecteurs d'onde, ce qui correspond à une diminution de d^{*}. Les sphères de Debye des particules se rapprochent ou s'interpénètrent et les interactions s'intensifient, d'où l'augmentation de l'intensité des pics de corrélation (pour les suspensions liquides du moins). Comme pour les suspensions à faible force ionique, cette augmentation d'intensité s'accompagne d'un décalage de q^{*} vers les grands vecteurs d'onde et la distance interparticulaire diminue.

Cette compression des particules et de leur sphère de Debye peut entraîner la mise en place d'une structure organisée. Pour vérifier cela, on étudie les lois de gonflement obtenues à partir de l'évolution de d^* en fonction de la fraction volumique.

La Figure 130 présente les lois de gonflement pour les deux forces ioniques à 10⁻⁴ M. Sur la suspension de plus faible force ionique, l'évolution de la distance entre particules en fonction de la fraction volumique suit une loi de puissance en $\phi_{vol}^{-1/3}$ sur la gamme des concentrations étudiées. Nous n'avons pas pu étudier de concentrations supérieures, car les suspensions sont trop pâteuses pour les porte-échantillons à disposition, cependant, aucun changement de pente n'est observé pour la transition liquide / gel qui apparaît pour 1,8 % < ϕ_{vol} < 2 %. Dans cette gamme de concentration, les particules suivent une loi de gonflement en volume, et les suspensions sont donc isotropes. On retrouve les résultats obtenus pour l'observation de la biréfringence sur des suspensions dans la même gamme de concentration.

Les suspensions de force ionique I = $8,8^{-4}$ M suivent une loi de gonflement en volume dans le domaine liquide et après le passage de la transition, les suspensions gélifiées suivent une loi de gonflement en ϕ_{vol}^{-1} . De nombreuses suspensions d'argiles [30], comme la laponite, présentent la même dépendance en fonction de la fraction volumique [150,151].

Pour les suspensions de force ionique $I = 1,1 \cdot 10^{-2}$ M, correspondant aux suspensions pour lesquelles on observe de la micro-agrégation, la loi de gonflement suit une loi en volume ($\phi^{-1/3}$). Aucun changement de pente n'est observé, ce qui est en accord avec le fait qu'aucune transition de phase n'est observée non plus en rhéologie ni avec les équations d'état. Les distances interparticulaires observées sont légèrement plus importantes que celles des suspensions non agrégées. Cette courbe de gonflement a été obtenue en prenant en compte le deuxième pic de corrélation, le premier n'étant pas visible, probablement à cause d'une importante densité.



Figure 130 : Loi de gonflement des suspensions de forces ioniques $I = 1,8^{-4} M$ et $I = 8,8^{-4} M$

Les particules dans les suspensions gélifiées pour la force ionique de 8,8·10⁻⁴ M présentent un ordre d'orientation, contrairement à ce que l'on constate en optique avec les observations sous polariseurs croisés, sans cisaillement. Bien que l'erreur sur d^{*} soit relativement importante, du fait de la faible intensité des pics de corrélation, elle ne suffit pas à invalider le changement de pente, indicateur de la mise en place d'un ordre d'orientation des particules dans la suspension à une échelle mésoscopique. Nous savons que la mise en place des gels dans le porte-échantillon peut cisailler la suspension, et nous avons vu au paragraphe III.5.3 que ces suspensions deviennent anisotropes sous l'action d'un cisaillement. Ce changement d'organisation peut donc être dû à la préparation de l'échantillon. Un autre point qui diffère des observations optiques correspond à la taille des domaines observés en SAXS et sous polariseurs. Les domaines observés en SAXS ne sont pas macroscopiques, et le changement de pente observé pourrait résulter de l'existence de micro-domaines organisés, au sein de la suspension macroscopiquement isotrope, comme discuté ci-dessus. En gardant les hypothèses émises pour la biréfringence observée sous cisaillement on peut imaginer que les particules s'organisent d'une certaine façon en fonction de la concentration et de la force ionique, comme représenté Figure 131. Le point d'inflexion entre les deux pentes apparaît pour une distance interparticulaire de 30 nm pour laquelle les sphères de Debye des particules

arrivent au contact. Cette observation, ajoutée au fait que ce changement de pente coïncide avec l'apparition de la phase gel, tend à privilégier l'hypothèse de la mise en place d'un ordre d'orientation au sein de la suspension.

I = 1,8·10⁻⁴ M



Figure 131 : Schéma d'interprétation de l'organisation des particules selon I et ϕ

III.7 Observation par DLS *in situ* de la densification des suspensions de beohmite B7 au cours du stress osmotique

Nous avons vu dans le paragraphe II.3.1.4 que la diffusion de lumière sur des liquides simples observés dans des cuves porte-échantillon classiques permettait de caractériser les particules en suspension en termes de tailles et de polydispersité. L'analyse des gels en revanche et plus compliquée. En effet, leurs caractéristiques dynamiques dépendent le plus souvent du cisaillement, or l'introduction d'un gel dans une cuve d'observation de DLS entraîne un cisaillement que l'on ne maîtrise pas. De plus, l'étude contrôlée de l'évolution physique de suspensions, hors vieillissement, n'a jamais été réalisée sans prélèvement d'échantillon [152,153]. Nous avons donc réalisé un dispositif expérimental original permettant de suivre, *in situ*, le stress osmotique de suspensions de boehmite jusqu'à la formation du gel, en équilibre avec le réservoir de polymère, sans prélèvement d'échantillon tout au long de la densification de la suspension.

III.7.1 Le dispositif expérimental

L'expérimentation consiste à observer, au cours du temps, l'évolution de l'allure des courbes d'autocorrélation d'une suspension placée dans un sac de dialyse plongé dans un réservoir de solution de PEG 20000. Le montage de DLS a été adapté à l'environnement de l'échantillon, c'est-à-dire au bocal contenant le réservoir de solution stresseuse et le sac de dialyse contenant l'échantillon. La Figure 132 présente le montage expérimental. Celui-ci est constitué d'un banc optique sur lequel sont alignés l'échantillon et une source He-Ne laser. L'intensité lumineuse diffusée collectée est au moins 10 fois supérieure à celle du bruit (~ 100 kHz vs. 10 kHz). Le détecteur qui enregistre le nombre de photons diffusés par l'échantillon est positionné à 90° par rapport à la source. Les données sont ensuite analysées par le logiciel nanoQ, basé sur les algorithmes d'inversion des cumulants et de Padé-Laplace [104].



Figure 132 : Schéma et photographie du dispositif expérimental

A chaque mesure, la source lumineuse est focalisée sur le sac de dialyse à l'aide d'une lentille. Le détecteur, équipé d'un collimateur fibré est également focalisé sur une zone du faisceau lumineux diffusé par la suspension, dans le sac de dialyse. Il est nécessaire de faire ces réglages à chaque fois, car le volume de la suspension, ainsi que la forme du sac de dialyse, du fait de la diminution du volume de suspension qu'il contient, évoluent au cours du temps. Le sac de dialyse est ainsi repositionné à chaque mesure. La concentration en PEG est choisie de façon à dépasser la transition liquide / gel. Le réservoir de PEG est changé après deux semaines, comme pour les autres suspensions, et la suspension est observée jusqu'à ce que le système n'évolue plus de façon significative en DLS, c'est-à-dire, dans le cas qui nous intéresse, lorsque celle-ci est devenue un gel. Cette expérimentation pourrait également être utilisée pour indiquer quand le stress de suspensions est terminé et l'équilibre atteint.

Cependant, ces expérimentations sont difficiles. En effet, pour étudier un gel, il est nécessaire de l'observer sur des temps plus longs afin de s'assurer qu'il n'y a plus de relaxation lente et que tout est bien figé. Or, nous nous sommes aperçus que sur des temps de l'ordre de 0,4 s, différentes oscillations apparaissaient, liées au bâtiment et aux vibrations de différents éléments présents dans le laboratoire. Afin de remédier à ce problème nous avons tenté de découpler le montage expérimental de son environnement extérieur en l'installant sur des coussins d'air. Le résultat obtenu est encourageant, comme on peut le voir Figure 133.



Figure 133 : Courbe d'autocorrélation du PDMS/gel stressé à 5000 Pa, avant et après la mise en place de coussins d'air

III.7.2 Le diffuseur constant (afterpulse)

Etant donné que l'état final que l'on cherche à observer est un gel, nous avons réalisé une mesure DLS d'un diffuseur constant : du PDMS réticulé. Celui-ci produit une intensité diffusée « faible » comparable à celle des gels étudiés. Les diffuseurs constants ne relaxent pas. La courbe d'autocorrélation obtenue est la suivante.



Figure 134 : Courbe d'autocorrélation normée d'un diffuseur constant : du PDMS réticulé

Il y a une diminution d'intensité observée aux temps très courts, avant que l'intensité ne devienne constante. Cette diminution au temps très courts résulte d'un artéfact connu : l'afterpulse du détecteur de photon particulièrement visible aux temps courts. L'afterpulse découle de la rétroaction du détecteur de photon, *i.e.* chaque pulse à l'origine d'un signal réel peut être suivi d'un afterpulse dû au détecteur. Avec la courbe d'autocorrélation du diffuseur constant, nous avons pu déterminer le temps lié à l'afterpulse, soit 5 μ s dans nos conditions d'observation. Pour s'affranchir de l'effet d'afterpulse, les points produits dans un temps inférieur ou égal à 5 μ s sont éliminés. La courbe d'autocorrélation normée du diffuseur constant après suppression des points liés à l'afterpulse est présentée Figure 135. L'intensité de la courbe d'autocorrélation du diffuseur constant est alors bien constante.



Figure 135 : Courbe d'autocorrélation normée du diffuseur constant dont les 5 premiers points (5 µs) liés à l'afterpulse ont été retirés

III.7.3 Observation d'un stress de deux suspensions de boehmite B7

Les deux suspensions observées *in situ* sont stressées de façon à dépasser la transition liquide / gel. Ce sont des suspensions de boehmite B7 de force ionique $I = 1,8 \cdot 10^{-3}$ M dans un bain de stress à 2500 Pa (formation d'un gel faible) et 5000 Pa (gel concentré). Les suspensions de boehmite SB3 n'ont pas été étudiées car trop diluées après la dialyse. En effet, l'intensité lumineuse diffusée par la suspension est trop faible pour être convenablement collectée sur ce montage : elle est du même ordre de grandeur que celle du bruit.

A t_0 les suspensions sont identiques aux suspensions dialysées de boehmite B7 déjà présentées au paragraphe II.3.1.4. La courbe d'autocorrélation associée est une multiexponentielle du fait de la polydispersité des suspensions. Les suspensions sont observées en
DLS régulièrement et le suivi en masse des suspensions est réalisé à chaque observation. La masse dans le sac de dialyse diminue jusqu'à tendre vers une constante. Les courbes d'autocorrélation obtenues pour chaque suspension en fonction du temps sont présentées Figure 137. Pour une meilleure visibilité aux temps courts, toutes les courbes n'ont pas été représentées et l'échelle de temps limitée à 3000 µs.

Pour les deux stress les courbes suivent la même évolution mais le processus, qui se décompose en trois étapes, est plus rapide pour la suspension stressée à 5000 Pa. L'intensité diffusée au cours du temps est constante pour chaque suspension, il n'y a donc pas de gros agrégats qui se forment pendant la gélification. Le gel obtenu n'est pas un gel d'agrégation.



Figure 136 : Evolution au cours du temps des courbes d'autocorrélation de suspensions de boehmite B7 en stress osmotique. La pression osmotique appliquée est de 2500 Pa



Figure 137 : Evolution au cours du temps des courbes d'autocorrélation de suspensions de boehmite B7 en stress osmotique. La pression osmotique appliqués est de 5000 Pa

Au cours du stress osmotique, la formation du gel semble se faire en trois étapes. Au cours de la première étape (courbes t_{+8} , t_{+14} et t_{+15} pour la suspension à 2500 Pa et t_{+6} pour la suspension à 5000 Pa) la relaxation se fait sur des temps de plus en plus longs et la courbe d'autocorrélation présente plusieurs modes. Les suspensions relaxent totalement sur cette échelle de temps, ce qui signifie que les particules qui constituent la suspension restent mobiles.

La seconde étape correspond à l'apparition d'une forte diminution d'intensité diffusée avec une relaxation aux temps courts, ~100 μ s pour les courbes t₊₁₅ et t₊₁₆. Il n'y a plus de relaxation ; l'intensité de la ligne de base reste constante sur les temps observés (3 ms). Cette relaxation rapide est la signature de l'existence d'interactions répulsives. Le fait que la suspension ne relaxe plus complètement montre qu'une partie des particules en suspension se bloque. Les « éléments bloqués » semblent immobiles devant les petites particules libres, pouvant ainsi jouer le rôle de diffuseur constant. Dans cette situation, la contribution de l'intensité diffusée est le fait de deux populations d'objets, mobiles et immobiles. La détection bascule alors de l'état homodyne à l'état hétérodyne. Dans ce cas particulier où les objets immobiles jouent le rôle de diffuseurs constants, le temps caractéristique de relaxation des objets mobiles doit être corrigé d'un facteur 2 ; ainsi, la mobilité réelle de ces objets « libres » est encore plus élevée et ne contredit donc pas l'existence d'interactions répulsives.

La troisième et dernière étape de la gélification est l'obtention d'un gel où tout est figé, comme dans le cas du diffuseur constant. Cette étape n'a pas été atteinte par la suspension à 2500 Pa, car la fraction volumique finale doit être trop faible pour atteindre cet état. En revanche, dans le cas de la suspension stressée à 5000 Pa, l'état gel est atteint et la courbe d'autocorrélation associée (t_{+16}) se superpose à celle du PDMS réticulé sur 3000 µs. Ce gel est également observé sur des temps longs à deux angles d'observation différents (45° et 90°) dont les corrélogrammes obtenus sur 0,8 s sont présentés ci-dessous. On constate que les deux courbes se superposent. Le fait que l'intensité diffusée ne dépende pas de l'angle d'observation signifie que les phénomènes observés aux temps très longs ne correspondent pas à des phénomènes diffusifs mais aux fluctuations macroscopiques du gel dans le sac de dialyse dans le volume illuminé (100 µm³). La décroissance observée montre que des objets traversent le faisceau (proche du phénomène de sédimentation). La suspension n'est pas figée à 100 % : seuls 30 % des objets sont complétement bloqués sur cette échelle de temps et ne relaxent plus.



Figure 138 : Courbe d'autocorrélation normée du gel stressé à 5000 Pa

Afin de vérifier la qualité du gel obtenu, un haut-parleur est couplé au montage afin de stimuler le gel en douceur, grâce à une onde acoustique contrôlée dans la suspension. La forme d'onde générée est un sinus et la fréquence pour laquelle le meilleur couplage est obtenu est f = 700 Hz. A cette fréquence, la longueur d'onde ($\lambda = 2$ m) est plus grande d'au moins deux décades que le diamètre du sac de dialyse traversé. Le montage est présenté

ci-dessous. La stimulation produite par cette onde acoustique est donc en phase pour tous les objets de la suspension, car tous les centres diffusants subissent la perturbation avec la même phase.



Figure 139 : Dispositif expérimental avec le haut-parleur

La courbe d'autocorrélation de la suspension gélifiée à 5000 Pa après application de l'onde acoustique est sinusoïdale (cf. Figure 140). De plus la relation entre l'amplitude du signal et l'amplitude de la réponse est linéaire : lorsque l'amplitude de l'onde acoustique est doublée, la réponse du gel voit son amplitude doubler également. Il n'y pas de mouvement relatif au sein du gel, la sinusoïde ne présente pas d'enveloppe d'amplitude décroissante liée au mouvement brownien de particules libres et toutes les particules réagissent en même temps au passage de l'onde.



Figure 140 : Réponse du gel stressé à 5000 Pa face à un stimulus acoustique de forme d'onde sinusoïdael et de fréquence f = 700 Hz (réponse du gel normalisée à 1)

III.7.4 Discussion

Ces mesures montrent qu'il semble y avoir trois étapes dans la formation d'un gel de boehmite B7 au cours du stress osmotique.

Au cours de la première, la relaxation de l'échantillon est de plus en plus lente. Cela traduit, soit la présence d'objets de plus en plus gros, soit des interactions attractives ou des objets qui se « bloquent » et diffusent moins vite. Etant donné que la gélification se fait à intensité diffusée constante et que la suspension reste suffisamment diluée ($\phi < 3$ %) pour considérer que la viscosité de la phase continue est environ celle de l'eau, l'hypothèse de l'agrégation des particules pour former de plus gros agrégats est écartée. En revanche, si on imagine que les micro-domaines, introduits au paragraphe III.5.4, commencent à se former, alors cela explique la relaxation plus lente sans augmentation de l'intensité diffusée. En effet, les domaines, plus volumineux, ont une mobilité inférieure à celle des petites particules isolées, et l'intensité diffusée par ces domaines étant la somme des contributions de chaque petite particule dans le domaine, indépendamment les unes des autres, elle reste du même ordre de grandeur pendant tout le stress osmotique.

Au fur et à mesures que la concentration en particules augmente, les domaines se rapprochent et finissent par se bloquer : la suspension ne relaxe plus aux temps longs. En revanche, une relaxation rapide aux temps courts des petites particules, caractéristique d'interactions répulsives, apparaît. Cette observation traduit qu'il y a, en suspension, des objets qui ne diffusent plus, qui sont bloqués (environ 2/3 à t_{0+20} pour la suspension stressée à 2500 Pa et la moitié pour la suspension stressée à 5000 Pa à t_{0+7}), et d'autres qui diffusent plus rapidement qu'auparavant du fait des interactions répulsives ; on est alors en présence d'un système biphasique au sens mésoscopique (pas de séparation macroscopique observée). Enfin, dans le cas de la suspension stressée à 5000 Pa, tout finit par se figer et la suspension est dans un état physique gel équivalent au diffuseur constant.

A partir de ces observations, nous faisons l'hypothèse que les suspensions sont alors composées de domaines (à hauteur d'environ 2/3 de la fraction volumique pour la pression osmotique à 2500 Pa) et de particules « libres » (~ 1/3 de la fraction volumique pour la pression osmotique à 2500 Pa), ces dernières étant à l'origine de la relaxation aux temps très courts qui est caractéristique de systèmes en interactions répulsives. On peut ramener l'amplitude de l'intensité diffusée à une quantité de particules du fait que l'intensité diffusée est la somme des contributions de chaque particule et qu'il n'y a pas d'agrégation. La présence de méso-domaines pourrait également expliquer pourquoi, pour des particules si petites (~ 3 nm de rayon), de la biréfringence est observée, notamment sous cisaillement (110 s⁻¹). En effet, les tailles de ces domaines observées en DLS sont comprises entre 200 et 450 nm, donc du même ordre de grandeur que la taille minimale nécessaire pour que des objets s'orientent sous un cisaillement de 110 s⁻¹. De plus, si les particules au sein des domaines présentent un certain ordre de position ou d'orientation cela est compatible avec le pic de structure observé en SAXS et la biréfringence observée sans cisaillement. L'organisation des particules n'a lieu, a priori, que si elle est favorable vis-à-vis de l'entropie sur le système global. Certaines particules se positionneraient de façon à minimiser leur énergie d'interaction en domaines pseudo-nématiques. L'agencement de ces particules en méso-domaines pseudo-nématiques augmenterait l'entropie des particules isolées. Cette hypothèse est consolidée par le fait que la loi de gonflement observée en SAXS pour la suspension de force ionique $I = 8.8 \cdot 10^{-4}$ M est fonction de l'inverse de la fraction volumique en particules après la transition liquide / gel, ce qui correspond à un gonflement unidirectionnel compatible avec une orientation nématique des particules de boehmite. La

Figure 141 schématise la composition des suspensions au cours du stress à partir des hypothèses présentées.



Déshydratation

Figure 141 : Schéma d'interprétation de l'organisation des particules en suspension

Dans le cas d'un système répulsif, le retour à l'état liquide à partir de l'état gel devrait entraîner la disparition des méso-domaines pseudo-nématiques. Or, l'expérience préliminaire réalisée dans ce sens semble montrer que le système relaxe très peu et invalide l'hypothèse de la dislocation des méso-domaines en particules isolées par simple dilution. Selon Rami *et al.* [59], qui ont étudié des suspensions colloïdales de zircone, également gouvernées par des forces électrostatiques répulsives et dont les tailles sont du même ordre de grandeur que les particules de boehmite étudiées ici, deux phénomènes pourraient être à l'origine d'interactions attractives :

- l'augmentation de la pression osmotique pourrait être à l'origine de l'agrégation, malgré les interactions répulsives des plus petites particules,
- la déplétion induite par la présence de petites particules et de plus grandes.

Le premier mécanisme est en désaccord avec ce que l'on observe en DLS, car l'intensité diffusée reste constante au cours de la densification des suspensions. Cependant, le deuxième mécanisme est une piste à exploiter pour expliquer l'apparente cohésion des méso-domaines

pseudo-nématiques pendant la dilution dans un système gouverné initialement par des interactions répulsives.

III.8 Conclusions

Les diagrammes de phase des suspensions de boehmites B7 et Pural SB3 ont été réalisés par dialyse et stress osmotique à forces ioniques fixées sur les phases dispersibles des suspensions décrites au paragraphe II.2.2.2.

L'étude rhéologique des suspensions des boehmites B7 et Pural SB3 indique que ces suspensions peuvent être considérées comme des suspensions de particules sphériques habillées par leur double couche ionique, dont le rayon augmente avec la diminution de la force ionique. Ces particules effectives peuvent s'interpénétrer, l'interpénétration augmentant avec la longueur de Debye. Les mesures rhéomètriques, notamment sur les suspensions gélifiées, ont également mis en avant le caractère répulsif des suspensions de boehmite de faible force ionique. Le caractère attractif des suspensions agrégées de boehmite B7 a été remarqué de la même façon à l'aide de ces mesures.

La détermination des équations d'état des suspensions de boehmite B7 a été réalisée grâce à l'étude de la pression osmotique finale des stress. Les courbes de compression obtenues présentent des paliers plus ou moins marqués, mettant en avant l'existence d'une pseudo transition de phase de premier ordre manquée (car on n'observe pas de système biphasique) comme observé dans des suspensions de colloïdes faiblement anisotropes ou polydisperses. L'apparition de ces pseudo-paliers coïncide avec l'apparition du gel, caractérisé par la rhéologie. La modélisation de ces courbes par développement du viriel a montré que les suspensions de B7 sont de type répulsif pour des forces ioniques inférieures à 10^{-2} M et attractif au-delà, ce qui est en accord avec les résultats obtenus avec par rhéométrie.

La caractérisation optique entre polariseurs croisés en statique et sous cisaillement, l'analyse du facteur de structure, ainsi que l'étude *in situ* du stress osmotique par DLS ont confirmé que les systèmes de boehmites B7 et Pural SB3 sont de type répulsif à faibles forces ioniques et tendent à devenir attractifs et agrégés à force ionique plus importante (à partir de 10⁻² M pour la boehmite B7 et au-delà pour la Pural SB3). Cela confirme les observations thermodynamiques et rhéométriques. Toutes ces caractérisations nous ont également permis d'avancer l'hypothèse qu'à faibles forces ioniques et faibles concentrations, les suspensions de boehmite à caractère répulsif peuvent être comparées à des suspensions de sphères molles qui s'interpénètrent. L'augmentation de la force ionique et de la concentration entraînerait la formation de méso-domaines au sein desquels les particules présenteraient un ordre d'orientation de type pseudo-nématique.

L'importance de ces interactions coulombiennes est à l'origine de la transition liquide / gel précoce entraînant une augmentation de la viscosité pour de faibles fractions volumiques. Il vaut donc mieux privilégier les suspensions de force ionique proche de la force ionique d'agrégation (10⁻² M) dans l'idée d'un séchage par atomisation. Il serait également intéressant de trouver un moyen de maximiser l'étendue des méso-domaines pseudonématiques dans le but de pouvoir concentrer un peu plus les suspensions, tout en favorisant un effet rhéofluidifiant facilitant le pompage des suspensions concentrées. La fraction volumique critique pour les suspensions d'atomisation industrielles est autour de 10 %, alors que dans notre cas, la transition a lieu pour des fractions volumiques bien plus faibles. Ceci peut être dû à la différence de préparation des suspensions et à la sélection de la seule phase colloïdale, alors que les suspensions industrielles sont beaucoup plus polydisperses et contiennent des particules qui sédimentent. Il y a d'autres interactions sensibles qui entrent alors en jeu, permettant d'augmenter la fraction volumique critique.

Chapitre IV : Séchage de gouttes de suspensions de boehmite

Ce dernier chapitre traite du séchage de gouttes de suspensions sous conditions douces à humidité relative fixée. Contrairement au stress osmotique, où les suspensions sont déshydratées à force ionique constante, le séchage de gouttes de suspension nous fait traverser le diagramme selon l'axe « fraction volumique » bien sûr, mais également selon l'axe « force ionique ». La déshydratation totale de la goutte de suspension entraîne une augmentation simultanée de la concentration en particules mais aussi des sels présents. Le séchage des suspensions est une étape critique du procédé industriel de production de supports catalytiques, et bien que le séchage réalisé au cours de cette étude ne soit pas fait par atomisation nous verrons pour quelles conditions les deux peuvent être comparés. Dans ce chapitre, nous allons particulièrement nous attacher à corréler les propriétés physicochimiques des suspensions à sécher aux évolutions morphologiques des gouttes au cours du séchage et des grains secs obtenus.

IV.1 Conditions expérimentales des expériences de séchage

Deux séries d'expériences ont été réalisées pour suivre l'évolution de la morphologie des gouttes de suspensions jusqu'à l'obtention des grains finaux. La première série d'expériences consiste en un suivi optique de la forme externe de la goutte alors que pour la seconde, le séchage est suivi par micro-tomographie X rapide, réalisée au synchrotron de l'Institut Paul Scherrer, en Suisse.

IV.1.1 Méthode générale des expériences de séchage

Au cours de cette étude, les expériences de séchage sont réalisées sur des gouttes de suspension de $3 \pm 1 \mu L$. Ces gouttes sont réalisées à l'aide d'une seringue de 25 μL (SGE) équipée d'une aiguille hydrophobe à bout conique Diamond MS (SGE) d'un diamètre interne de 0,11 mm et externe de 0,63 mm et d'une longueur de 50 mm. La goutte est déposée sur un support super hydrophobe « maison » dans une enceinte close (présentée Figure 142) ; une fois la goutte déposée, l'enceinte est fermée. Grâce à cette enceinte fermée on peut fixer l'humidité relative de l'environnement de la goutte et suivre celle-ci, ainsi que la température au plus près de la goutte au cours du séchage, grâce à un microcapteur fabriqué à IFPEN. Cette enceinte fermée permet également de limiter les perturbations extérieures, comme celle liée à la ventilation du laboratoire.

Le dépôt maitrisé d'une goutte de suspension aqueuse sur un support super hydrophobe n'est pas aisé. La goutte est d'abord formée au bout de l'aiguille puis mise en contact avec le support. Le volume de 3 μ L a été choisi car cela reste un volume relativement faible (deux ordres de grandeur supérieur aux gouttelettes mises en œuvre pour le séchage par atomisation) mais suffisamment important pour que la goutte tombe de l'aiguille sous son propre poids. Cependant, il arrive parfois que le poids de la goutte, combiné à l'hydrophobicité de l'aiguille, ne suffisent pas à son décrochement. Dans ce cas on graisse le bout de l'aiguille pour augmenter son hydrophobicité et si cela ne suffit pas, on augmente un peu le volume de goutte. Si toutefois le volume nécessaire au décrochement de la goutte est trop important ($V_g \ge 4 \mu$ L) l'aiguille est rincée et le support est changé avant de déposer une nouvelle goutte.

IV.1.2 La cellule de séchage

La goutte est déposée dans une enceinte fermée qui la protège des perturbations extérieures et permet de contrôler l'humidité relative. La cellule utilisée pour les expériences de suivi optique est une cuve parallélépipédique en verre contenant la solution saline saturée de chlorure de lithium $(4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3)$. Un porte échantillon, sur lequel est placé le support super hydrophobe est installé au centre de la cuve. Un couvercle percé, qui s'adapte sur la cuve, permet de placer le capteur au-dessus du support super hydrophobe où se trouve la goutte. La cuve est présentée Figure 142.

La cellule de séchage utilisée pour la micro-tomographie X rapide est également présentée Figure 142. Au cours de l'expérience de séchage la cellule doit tourner. Elle a une forme cylindrique et son diamètre est de 10 mm. Le microcapteur, d'un diamètre de 13 mm, s'adapte également sur cette cellule. La cellule est réalisée en PEEK à l'exception de la fenêtre d'observation qui est en plexiglas.



Figure 142 : Photographies des cellules de séchage pour les observations optiques à gauche et en micro-tomographie X à droite

Un plot de support super hydrophobe de 4 mm de diamètre est inséré dans le porte échantillon de la cellule de micro-tomographie. Celui-ci est à usage unique, il ne sert que pour le séchage d'une seule goutte.

IV.1.3 Conditions de température et d'humidité relative

Les conditions des expériences menées au cours de cette thèse sont plus douces que celles utilisées pour un séchage par atomisation. La température de travail, T, est la température ambiante, soit environ 18 °C sur les observations optiques et 26 °C pour la micro-tomographie X rapide. En revanche, on fixe l'humidité relative, notée %HR, grâce à une solution de chlorure de lithium saturée. Cette solution saline sursaturée permet, selon les abaques, de fixer l'humidité relative d'un milieu à 11 % à 25 °C et pression atmosphérique.

Ces deux variables, %HR et T, sont suivies au cours du séchage grâce à un microcapteur conçu à IFPEN pour l'expérience de micro-tomographie X. Ce microcapteur est constitué d'un capteur de température analogique (LM 35) et d'un capteur d'humidité résistant à la condensation grâce à un filtre hydrophobe (HIH 5031 de chez Honeywell). Le microcapteur est connecté par une prise LEMO à un câble de plusieurs mètres relié à un ordinateur par l'intermédiaire d'une carte numérique de National Instrument (Cf. Figure 149). La carte numérique est alimentée à 5 V par le logiciel LabView qui est également l'interface de suivi des données de T et de %HR. Le bruit dû à la résistance du câble a été vérifié et validé compte tenu de la précision nécessaire aux expériences de séchage et des spécificités des capteurs (\pm 3 %HR et \pm 0,5 °C à 25 °C). La tension d'alimentation des capteurs étant de 3 à 5 V, la tension fournie par l'ordinateur est suffisante. Ce capteur ne nécessite donc pas d'alimentation particulière et peut être utilisé relativement loin de l'ordinateur ; ce qui s'avèrera nécessaire pour les expériences de micro-tomographie X au SLS. Le microcapteur est présenté ci-dessous, Figure 143.



Figure 143 : Photographies du microcapteur avec et sans son habillage

La tension de sortie du capteur de température est linéaire donc exploitable directement. Pour le capteur d'humidité il est nécessaire de corriger la valeur de la tension par la température. Cette correction est réalisée sur l'interface LabView. Les signaux de sortie corrigés sont présentés en fonction du temps sur un graphe déroulant, comme sur la Figure 144, avec en blanc l'humidité relative et en rouge la température. Les valeurs à l'instant t sont également indiquées sous le graphe.



Figure 144 : Evolution de la température et de l'humidité relative au cours du séchage d'une goutte de suspension de boehmite B7

On remarque que l'humidité relative n'est pas égale à 11 % au début du séchage, une fois la cellule fermée. De plus, la taille du réservoir n'a pas d'impact : les courbes d'évolution de l'humidité relative sont identiques pour les cellules de séchage (2 cm²) utilisées pour le micro-scanner et pour le dispositif optique, pour ce dernier, la surface d'échange est de 13 cm². En effet, il y a une compétition entre la goutte et la solution de chlorure de lithium pour imposer le potentiel chimique au système. Celui-ci diminue à mesure que la goutte se déshydrate et l'humidité finit par atteindre 11 % à la fin du séchage.

IV.1.4 Le support super hydrophobe

Pour se rapprocher des conditions de séchage par atomisation on cherche à créer une goutte sphérique, sans interactions avec son support. C'est la raison pour laquelle nous utilisons un support hydrophobe.

Il existe de nombreux matériaux non-mouillants naturels, tels que les ailes de papillon ou les feuilles de lotus. La super hydrophobicité de ces surfaces est due à leur microstructure. Il existe également des surfaces hydrophobes, comme le téflon, et super hydrophobes, plaque de métal texturée grâce à un femtolaser [154], construites par l'homme et de nombreux travaux s'intéressent à ces surfaces [155–157] et à leur production selon différentes techniques : déposition de particules [158], séparation de phase sol / gel [159], traitement plasma [160]... Nous avons donc tenté de reproduire une surface ayant des propriétés équivalentes.

IV.1.4.1 Support en PDMS texturé

Nous nous sommes inspirés des travaux de thèse de Callies Reyssat pour réaliser des surfaces super hydrophobes en PDMS texturés [157]. Nous avons tenté de réaliser un « tapis de fakir » constitué de plots de 10 μ m de diamètre et 40 μ m de haut séparés les uns des autres de 40 μ m (de centre à centre). Pour construire une telle surface texturée en PDMS, il faut faire un moule sur un wafer de silice avec une résine photoréticulante. Le wafer de silice est placé dans un plasma pour que sa surface soit débarrassée des impuretés. Ensuite, une couche de 40 μ m de résine SU8-2050 (MicroChem) est déposée sur le wafer par spin-coating. La résine est cuite à moins de 100 °C pendant 12 minutes avant d'être insolée sous une lampe UV pendant 1 min. La lampe est positionnée à 37 cm du wafer. Pendant l'insolation la résine est recouverte par le masque en chrome ou un négatif de chez SELBA sur lequel sont dessinés les

motifs des plots. Après l'insolation la résine est à nouveau cuite 9 min, à moins de 100 °C. Le développement du motif se fait en rinçant la résine au PGMEA : des puits de la dimension des plots apparaissent (vérification faite au microscope à réflexion). Une dernière cuisson est réalisée à 200 °C avant que le moule ne soit silanisé avec du 1H, 1H, 2H, 2Hperfluorooctylltriethoxysilane à 98 % d'Aldrich pendant au moins 15 min. Pendant ce temps, on prépare le PDMS, du Sylgard 184 de Dow Corning (90 % base - 10 % réticulant). Le PDMS est dégazé avant d'être déposé sur le moule en résine, en prenant garde de ne pas former de bulles d'air. Le tout est ensuite mis à réticuler à l'étuve à 70 °C pour la nuit. Le PDMS est démoulé et un premier test avec une goutte d'eau est réalisé. Le support texturé n'est pas plus hydrophobe que le PDMS lisse (angle de contact de l'ordre de 90°). Ce protocole est adapté des fiches techniques de la résine SU8 de Microchem. Le PDMS est observé au microscope pour vérifier que les plots sont bien définis. Ceux-ci sont quasi inexistants : le PDMS n'est pas rentré dans les puits de résine et en guise de plots il n'y a que de petites bosses qui ne modifient pas l'hydrophobicité du PDMS. Une deuxième tentative a été faite en coulant le PDMS dégazé sur le moule en résine, puis en le mettant à nouveau sous vide avant de le mettre à réticuler à l'étuve quelque temps après pour laisser le temps au polymère de bien remplir les puits de résine. Cette deuxième tentative a également été infructueuse.

Nous avons donc tenté de passer par un contre-moule en PDMS. C'est-à-dire que le moule en résine n'est plus constitué de puits mais de plots et un contre-moule en PDMS constitué est réalisé, dans lequel sera coulé du PDMS. Pour réaliser le moule de plots en résine, les conditions d'insolation doivent être optimisées. En effet, les plots étant fins et espacés ils se décrochent facilement du wafer de silice. Après plusieurs essais infructueux nous avons trouvé des conditions d'insolation et de révélation acceptables. La lampe UV est placée à 28,6 cm de la wafer et éclaire l'échantillon 7×30 s à 100 % de sa puissance entrecoupée de 20 secondes sans UV. Le wafer est ensuite révélé 30 secondes dans le PGMEA puis rincé à l'isopropanol. Tant que l'empreinte reste blanche après le rinçage à l'isopropanol il faut continuer à la rincer au PGMEA. Au total 5 rinçages au PGMEA de 30 s sont nécessaires pour éliminer un maximum de résine insolée, sans « attaquer » la base des plots de résine insolée. Le motif du moule est vérifié au microscope au cours du rinçage pour déterminer si toute la résine non insolée est bien éliminée. La Figure 145 présente des clichés optiques du moule après 4 rinçages au PGMEA et une fois terminé.



Figure 145 : Clichés optiques du moule en cours de révélation (grossissement × 5) et une fois terminé (grossissement × 20)

Du PDMS Sylgard 184 dégazé est ensuite coulé sur le moule en résine puis réticulé à 70 °C pendant une nuit. Le démoulage du contre moule en PDMS se déroule bien et le motif du contre-moule, des puits de 10 μ m de diamètre profonds de 40 μ m et séparés de 40 μ m centre à centre, est bien défini. Le contre moule est silanisé pendant 2h à 70 °C. Du PDMS dégazé est ensuite coulé dans le contre-moule, puis mis à réticuler à 70 °C jusqu'au lendemain. Lors du démoulage du support il est difficile de trouver la limite entre les deux morceaux de PDMS et à l'endroit du motif les deux parties de polymères résistent et finissent par se déchirer. Le démoulage doit donc se faire très lentement. D'autres essais sont réalisés en augmentant la largeur du bord du contre-moule autour du motif pour faciliter la prise, et en modifiant les épaisseurs de PDMS pour éviter la déchirure du moule et du support. Nous n'avons finalement pas réussi à trouver les bonnes conditions pour obtenir le support texturé désiré, et faute de temps, nous nous sommes tournés vers des revêtements hydrophobes commerciaux.

IV.1.4.2 Revêtement hydrophobe

Parce que le PDMS est un matériau facile à couper, nous avons choisi de recouvrir des surfaces planes de PDMS d'un revêtement super hydrophobe commercial : « l'Ultra Ever Dry ». Il s'agit d'un matériau pulvérisable, qui s'applique en deux couches. La première couche, principalement composée d'un polymère breveté, sert d'adhésif entre le support et la seconde couche. Cette seconde couche est constituée de billes de silice qui se répartissent sur la surface traitée, formant une microstructure (cf. Figure 146) à l'origine de l'hydrophobicité finale du support traité.



Figure 146 : Microstructure du revêtement Ultra Ever Dry™ [161]

Une fois le revêtement appliqué et prêt à l'emploi une goutte y est déposée. Il est cependant très difficile de déposer une goutte d'eau sur ce support. La méthode de dépôt de goutte présentée IV.1.1 ne permet que rarement de déposer une goutte d'eau de petit volume sur un tel support. Afin de nous faciliter la tâche, une feuille de papier absorbant possédant une texture macroscopique est déposé en surface du PDMS, au moment de sa réticulation et ce papier absorbant est recouvert d'Ultra Ever DryTM. Le support obtenu reste très hydrophobe mais le dépôt des gouttes est plus facile, grâce à la texture du papier absorbant, qui retient un peu les gouttes. Ce support super hydrophobe sera utilisé pour les expériences de séchage suivies par méthode optique. Les angles de contact obtenus avec ce support sont compris entre 120 et 150° (cf. Figure 147).



Figure 147 : Photographie d'une goutte de suspensions, d'1 mm de rayon, déposée sur un support super hydrophobe

En revanche, ce support est « trop » hydrophobe pour les expériences de micro-tomographie pour deux raisons. La première est que lors de ces expériences la cellule tourne sur elle-même (à une vitesse relativement importante). Avec un support très

hydrophobe la goutte ne resterait pas au centre du support mais en serait éjectée. Un test a été réalisé avec le spin-coater pour une vitesse de rotation de 60 rpm et la goutte n'est pas restée sur le support. La deuxième raison concerne le dépôt de la goutte. En effet, au moment de retirer l'aiguille, la goutte peut se déplacer par rapport à sa position de dépôt initiale. Dans la cuve parallélépipédique, le support est assez grand pour que la goutte se déplace un peu, tout en restant dessus. De plus il est plus facile de repositionner la cuve en fonction de la nouvelle position de la goutte pour la mettre dans le champ de l'appareil photo. Pour le plot de PDMS de 4 mm de diamètre si la goutte (~ 2,1 mm de diamètre) se déplace elle tombe du support ou s'accroche sur les bords et n'est plus sur un support hydrophobe. Dans ce cas, le séchage de la goutte ne se fait pas dans des conditions maîtrisées et la goutte n'est plus centrée, ce qui rend impossible la reconstruction 3D de la goutte à partir des projections.

Pour les expériences en micro-tomographie X nous avons donc fait des tests préliminaires sur une surface de PDMS simple. Or, il s'est avéré que la goutte s'accroche au support. Nous avons alors recouvert la surface de PDMS de vaseline à l'aide d'un pinceau. Les tests réalisés montrent que la goutte ne s'accroche plus au support et le dépôt de la goutte est réalisable à main levée avec une aiguille graissée. Ce support recouvert de vaseline est bien moins hydrophobe que le précédent : on atteint des angles de contact de l'ordre de 90°.

Description des expériences de séchage

Les expériences de séchage ont été réalisées grâce à deux dispositifs expérimentaux : un dispositif optique permettant de suivre les évolutions morphologiques externes de la goutte, et une expérience de micro-tomographie X rapide, permettant en plus de sonder la densité interne de la goutte au cours du séchage.

Ces expériences consistent en un suivi temporel des évolutions morphologiques internes et externes de la goutte, par le biais du diamètre de base, de sa hauteur et des angles de contact. Les expériences de tomographie permettent de surcroît de dresser des cartographies 3D de la densité au sein de la goutte.

IV.1.5 Présentation du dispositif optique

Le suivi optique des transitions morphologiques externes de la goutte est réalisé à l'aide d'un appareil composé d'un appareil photo en position latérale, d'une lampe et d'une plateforme porte échantillon dont on peut régler la position dans les trois dimensions (x, y, z).

Le dispositif est également équipé d'un pousse-seringue piloté par le logiciel DSA1 de Krüss, qui contrôle le volume et la position de la seringue. Ce logiciel permet également d'automatiser l'acquisition des images au cours du temps, ainsi que les informations morphologiques concernant la goutte au cours du temps. Ces informations sont calculées à partir du profil de la goutte extrait par le logiciel. Dans notre cas, la détermination des angles de contact et de la forme de la goutte est basée sur la méthode appelée Tangent 1. Par différence de niveau de gris entre la goutte et le support et l'interface liquide / air, le logiciel extrait le profil complet de la goutte à partir de l'équation générale d'une section conique. La dérivée de cette équation au contact de la ligne de base (interface goutte / support) permet de calculer les angles de contact.

Une fois que le volume de suspension est déposé sur le support hydrophobe, la seringue est retirée lentement de la goutte et les acquisitions commencent pour $t = t_0$. Le séchage dure en moyenne 45 à 60 min.

IV.1.6 Présentation des expériences de micro-tomographie X rapide (ligne TOMCAT)

IV.1.6.1 Principe de la micro-tomographie X

La micro-tomographie aux rayons X est une technique non destructive permettant, grâce à la combinaison d'un très grand nombre de radiographies prises sous différents angles, de reconstruire un volume de l'échantillon.

La traversée d'un échantillon affecte le faisceau RX de deux façons différentes :

- en modifiant son amplitude : c'est la base de la radiographie d'absorption. C'est le contraste le plus classique en micro-tomographie X mais ce contraste est très faible sur les matériaux qui nous intéressent,
- en modifiant sa phase. Le déphasage est dû à l'indice de réfraction du matériau. La présence de l'échantillon modifie la phase d'une quantité φ = -^{2π}/_λ ∬ δ(x, y, z)dz, où δ = 1 n est la différence d'indice du matériau par rapport au vide : c'est la base du contraste de phase. C'est ce contraste que nous avons utilisé pour l'exploitation des données sur TOMCAT. La grandeur δ dépend de la longueur d'onde mais est proportionnelle à la densité électronique du matériau(sauf au voisinage des seuils d'absorption), donc en pratique à sa densité massique.

La source synchrotron permet des acquisitions rapides grâce à la brillance du faisceau. Pour ces dispositifs, les faisceaux peuvent être considérés parallèles, ce qui simplifie les aspects géométriques de la reconstruction du volume numérique. Enfin, la source est à une distance importante de l'échantillon, de 30 à 150 m, ce qui permet d'améliorer la cohérence spatiale du faisceau de rayons X.

IV.1.6.2 Ligne de micro-tomographie X rapide de l'Institut Paul Scherrer : TOMCAT

Les expériences de séchage sont réalisées en micro-tomographie X rapide sur la ligne TOMCAT (TOmographic Microscopy and Coherent rAdiology experimentTs) du synchrotron situé à l'Institut Paul Scherrer (PSI). La spécificité de cette ligne est qu'elle possède un faisceau quasi-monochromatique de rayons X couplé à une caméra rapide, permettant d'obtenir une résolution temporelle de l'ordre de la seconde et une résolution spatiale inférieure au micromètre. Ce dispositif permet le suivi dynamique des différentes étapes de séchage. La résolution spatiale du faisceau est suffisante pour suivre les évolutions de gradients (taille du pixel de 1,1 μ m). La Figure 148 présente le montage de la cellule de séchage sur la ligne TOMCAT.

Ces expériences de séchage ont été réalisées avec un faisceau de 12 KeV (bande passante de 10^{-2}) donc monochromatique, avec une nouvelle camera ultra rapide Giga Frost et une Optique Peter Revolver de grossissement x10 (taille pixel 1,1 µm). Une tomographie est effectuée toutes les 30 secondes. Au cours de la demi-rotation de l'échantillon, 1501 projections (+10 dark, 30 flat) sont réalisées en 4,5 s, soit un temps d'exposition de 3 ms par projection. Avant le début de l'expérience, la goutte de suspension est déposée au centre du support hydrophobe dans la cellule. Au moment où la cellule est refermée, le séchage en condition d'humidité relative fixée commence (t = t₀). En revanche les acquisitions ne commencent qu'une fois que la ligne TOMCAT est mise en sécurité. Les acquisitions commencent donc à t ~ 2 minutes et durent entre 20 et 40 minutes selon les échantillons. Le contraste de phase a été utilisé en mode « propagation based imaging ». Pour la reconstruction, un filtre passe bas « Paganin » a été utilisé [162]. La distance camera-objet était de 3 cm. Pour le filtre, les réglages utilisés étaient les suivants : delta/beta=375 (delta = $15 \cdot 10^{-7}$ / beta = $4 \cdot 10^{-9}$).



Figure 148 : Photographie du montage de la cellule de séchage sur la ligne TOMCAT

IV.1.7 Traitement des données de micro-tomographie X

Chaque séchage génère 40 à 60 tomographies. Les tomographies ont été d'abord reconstruites en 16 bits (min-max - $4 \cdot 10^{-6}$ et $10 \cdot 10^{-6}$) puis transformées en 8 bits pour en simplifier le traitement. L'échelle choisie pour la reconstruction en 8 bits est l'échelle de 0 (19000 en 16 bits) à 3,48 \cdot 10^{-6} (35000 en 16 bits). Pour chaque expérience de séchage, nous avons réalisé les traitements suivants.

- Un rendu volumique en trois dimensions de la goutte à chaque étape de temps (avec 30 secondes entre chaque étape). Ce traitement est réalisé dans Avizo. Il permet d'afficher les volumes en 3D en affectant une couleur différente suivant le niveau de gris. Pour pouvoir mettre en évidence des gradients au sein du volume, ce volume est découpé partiellement, de façon à en dévoiler l'intérieur. Les images 3D sont présentées avec une colormap « Physics volRend » dont les bornes vont de 45 à 200. Une planche est réalisée pour chaque expérience.

Le rendu volumique permet d'avoir un aperçu rapide et semi-quantitatif des changements de densité, et des changements de forme, de volume ou de diamètre, opérés au cours du séchage. On peut notamment voir se former des gradients de densité sur certaines de ces images dans les parties découpées. Lorsqu'ils sont observés, ces gradients prennent naissance au point triple goutte / solide / air.

- Des profils de niveaux de gris (profils de densité) établis sur la coupe centrale de la goutte. Ces profils sont tracés parallèlement et perpendiculairement à la base de la goutte sur une fenêtre de 30 voxels d'épaisseur. Ces profils sont réalisés à l'aide d'une macro dans ImageJ. Les images avec les fenêtres d'intérêt (ROI) sont enregistrées pendant la macro pour repérer l'emplacement de mesure de ces profils. Ces profils sont plus quantitatifs que les images. Ils permettent notamment de quantifier les gradients de densités.

- Des dimensions de la goutte : pour finir, la goutte est segmentée et son volume mesuré. Les dimensions de la goutte (hauteur et diamètre) sont déduites de celle de la « BoundingBox » (boîte parallélépipédique contenant la goutte). Ce traitement s'effectue également dans ImageJ.

IV.1.8 Expériences réalisées en tomographie X

Les expériences sont numérotées de 10 à 18. Dans le diagramme de phase, les expériences réalisées sous faisceau X correspondent à :

1/ une série de suspensions de boehmite B7 de force ionique constante (I = $1,8\cdot10^{-4}$ M) et à fraction volumique croissante :

$$\phi_{10} = 0,6 \% < \phi_{12} = 0,8 \% < \phi_{13} = 1,1 \% < \phi_{17} = 2,0 \%$$
;

2/ une série de suspensions de boehmite B7 à force ionique croissante et de fraction volumique constante $(1 \pm 0,1 \%)$:

$$I_{13} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ M} < I_{14} = 8,8 \cdot 10^{-4} \text{ M} < I_{15} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ M} < I_{16} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$
.

IV.1.9 Schéma de principe des expériences de séchage

La Figure 149 représente le dispositif expérimental général des expériences de séchage de manière simplifiée. Il intègre les différents éléments présentés plus haut comme le micro-capteur, la cellule de séchage et le support.



Figure 149 : Schéma de principe des expériences de séchage

IV.2 Résultats des expériences de séchage par suivi optique

L'intérêt de ces expériences de séchage, plus faciles à mettre en œuvre que les expériences de tomographie X rapide, est de suivre l'évolution de la morphologie des gouttes au cours du séchage, de comprendre les causes des déformations parfois obtenues, et d'essayer de corréler ces différentes formes de grains séchés aux propriétés physico-chimiques des suspensions.

Les échantillons étudiés pour les expériences de séchage sont des suspensions diluées de boehmite (dans le domaine liquide du diagramme de phase), jusqu'aux premiers gels, pour différentes forces ioniques. La viscosité des échantillons est en effet une limite à la mise en place des gouttes. Comme pour le séchage par atomisation, il faut faire s'écouler la suspension dans la seringue, mais aussi la déposer sur le support hydrophobe. Pour les suspensions les plus gélifiées, nous avons observé qu'après le retrait de l'aiguille, les suspensions ne prennent pas une forme sphérique et on observe alors le séchage d'une goutte déjà déformée. Ces suspensions n'ont pas été sélectionnées pour les expériences de séchage.

La taille des gouttes (3 μ L) utilisée pour toutes les expériences de séchage est inférieure à la longueur capillaire Lc du système :

$$Lc = \sqrt{\frac{F_c}{\rho g}} = 2,4 mm > diamètre de la goutte ~ 1 mm$$
 Équation 56

avec γ la tension interfaciale (56·10⁻³ N·m⁻¹), ρ la masse volumique et g la constante gravitationnelle. Les forces capillaires prédominent donc devant les forces de gravité. Il en va de même pour l'eau, dont la longueur capillaire est de 2,7 mm.

IV.2.1 Le cas de l'eau

Une goutte d'eau déposée sur une surface hydrophobe reste sphérique pour la quasitotalité du temps du séchage avec des angles de contact quasi-constants. En revanche, lorsque la goutte devient très petite, les angles de contact diminuent de façon importante. La figure suivante montre l'évolution des angles de contact, du volume, de la hauteur, du diamètre de base et de l'aire de la goutte au cours du séchage. En deçà d'une certaine taille, lorsque la goutte devient trop petite et que les conditions de sphéricité de la goutte permettant l'application de la méthode Tangente 1 ne sont plus remplies, les paramètres géométriques de la goutte ne peuvent plus être mesurés de façon fiable. C'est pour cette raison que l'état final n'est pas observé sur les graphes de la Figure 150.



Figure 150 : Evolution des données géométriques d'une goutte d'eau au cours de son séchage sur un support super hydrophobe. Les deux photographies représentent la goutte au début du séchage au temps t = 0 et vers la fin du séchage à t = 49 min

On remarque sur cette figure que les données géométriques de la goutte diminuent de façon linéaire sur la première moitié du temps de séchage (28 minutes), c'est-à-dire tant que la goutte reste quasi sphérique avec des angles de contact importants et constants. Cette partie du séchage s'effectue donc de façon isotrope et la forme de la goutte reste constante. L'évolution à angle de contact constant montre que le séchage d'une goutte d'eau s'effectue sans accroche sur le support hydrophobe. Au-delà, la diminution du volume est plus lente, alors que la hauteur diminue plus rapidement avec les angles de contact (les angles de contact finaux sont 30 à 40 % plus faibles que les angles de contact initiaux). La tendance relative à l'évolution du volume de la goutte a été démontrée par Picknett et Bexon [85]. Selon Soulié [163], la diminution du taux d'évaporation de l'eau pourrait être due à la formation d'un film d'eau qui retarderait le processus de séchage, du fait des forces interfaciales. Cela expliquerait la diminution plus rapide de la hauteur de la goutte en fin de séchage et la diminution importante des angles de contact.

Au cours de sa thèse, Soulié a également étudié l'impact de l'humidité relative, du volume initial de la goutte et des angles de contact, sur le taux d'évaporation d'une goutte d'eau. Elle constate que ces différents paramètres n'ont pas d'influence sur le profil du taux d'évaporation. En revanche, l'humidité relative a un impact sur la cinétique d'évaporation ; l'augmentation de %HR entraîne une diminution du taux d'évaporation. L'augmentation de l'angle de contact augmente la durée de vie de la goutte d'eau. De façon attendue, la diminution du volume initial de la goutte entraîne une diminution de la durée de vie de la goutte ; la vitesse d'évaporation d'une goutte est proportionnelle au volume initial de la goutte. Ces différents paramètres n'ont donc qu'un impact sur la cinétique d'évaporation dans le cas d'un liquide pur. Nos résultats sur le séchage d'une goutte d'un liquide pur sur un support hydrophobe (grand angle de contact) sont donc en accord avec les travaux de Soulié.

IV.2.2 Cas de suspensions colloïdales diluées de boehmites

Par la suite, dans le cas des suspensions de boehmite, les différents paramètres géométriques sont normalisés, hormis les angles de contact, de façon à pouvoir comparer toutes les gouttes malgré un faible écart de volume initial. On a donc :

$$\tilde{V} = \frac{V_g}{V_0}$$
 $\tilde{H} = \frac{H_g}{H_0}$ Équation 57

avec \tilde{V} le volume normalisé de la goutte au temps t, V_g , le volume de la goutte au temps t et V_0 le volume de la goutte au temps t_0 . Il en va de même pour la hauteur de la goutte, H_g .

IV.2.2.1 Etude d'une suspension liquide de boehmite B7

Le séchage des suspensions de boehmite B7 a été réalisé sur un support super hydrophobe. Toutes les suspensions liquides traitées présentent les mêmes profils de séchage que ceux présentés Figure 151.



Figure 151 : Evolution des données géométriques d'une goutte de suspension de boehmite B7 ($I = 1,8\cdot10^{-3} M - \phi = 0,5 \%$) au cours de son séchage sur un support super hydrophobe. Les deux photographies représentent la goutte au début du séchage au temps t = 0 et à la fin du séchage à t = 53 min

Comme pour la goutte d'eau, (Figure 151), les dimensions de la goutte diminuent de façon linéaire dans un premier temps (pendant 33 minutes). La goutte reste quasi sphérique avec des angles de contact importants dans cette première partie du séchage, comme sur la photo à t_0 de la Figure 151. Cette partie du séchage s'effectue donc de façon isotrope et la forme de la goutte reste constante comme on peut le constater sur la Figure 152. L'évolution à angle de contact constant montre que le séchage d'une goutte de suspension de boehmite B7 liquide s'effectue sans accroche sur le support hydrophobe. Au-delà, la diminution du volume est plus lente, alors que la hauteur diminue plus rapidement. A la fin du séchage, les angles de contact sont 30 à 40 % moins importants qu'au début, comme pour l'eau.

L'évolution de ces trois paramètres géométriques est identique à celle d'une goutte d'eau. Cependant, contrairement à l'eau, la suspension en fin de séchage contient des particules et des sels, dont les concentrations augmentent au cours du séchage. Marín *et al.* montrent que le séchage d'une goutte de suspension sur un support super hydrophobe, dans l'état Cassie-Baxter, sèche comme une goutte de liquide pur, jusqu'à ce que les particules et

les éléments non volatils forment un grain de forme oblate [86]. Dans ce cas, le séchage est gouverné par la diffusion des molécules de vapeur dans l'air environnant la goutte.



Figure 152 : Planche de contact du séchage d'une goutte de suspension de boehmite B7 ($I = 1,8 \cdot 10^{-3} M - \phi = 0,5 \%$) sur un support super hydrophobe

Si l'on observe les derniers clichés obtenus, Figure 153, pour lesquels les gouttes ne sont plus dans la fenêtre de confiance pour réaliser les profils, on constate que la goutte tend plutôt à former un grain bombé hémisphérique. Une exception à relever tout de même, concerne les suspensions les plus diluées ($\phi = 0.4$ et 0.6 %) à I = $1.8 \cdot 10^{-4}$ M, pour lesquelles on observe une fine collerette à la base du grain qui se décolle du support. Ce phénomène est reproductible : nous l'avons constaté lors du séchage de quatre gouttes.



Figure 153 : Observation des sept dernières minutes de séchage de suspensions de boehmite B7 : cas général en haut (I = 1,8·10⁻⁴ M - ϕ = 0,7 %) et cas particulier en bas (I = 1,8·10⁻⁴ M - ϕ = 0,4 %)

Marín n'observe pas ce phénomène sur sa suspension diluée à 0,08 %vol. de particules sphériques de polystyrène [86].

IV.2.3 Evolution en fonction de la concentration et de la force ionique

La Figure 154 présente la superposition des profils du volume et de la hauteur pour des suspensions de boehmite B7, de même force ionique et de fraction volumique croissante jusqu'au-delà de la transition liquide / gel. Les symboles pleins correspondent aux suspensions liquides et les symboles vides aux suspensions gélifiées.



Figure 154 : Evolution du volume et de la hauteur de gouttes de suspension de boehmite B7 en fonction du temps pour trois fractions volumiques à force ionique constante
 (I = 1,8·10⁻⁴ M) au cours du séchage sur un support super hydrophobe – Comparaison avec le séchage d'une goutte d'eau

La Figure 155 présente les évolutions du volume et de la hauteur pour des suspensions de boehmite B7 de force ionique croissante à fraction volumique équivalente.



Figure 155 : Evolution du volume et de la hauteur de gouttes de suspension de boehmite B7 en fonction du temps pour quatre forces ioniques ($\phi \sim 1,1$ %) au cours du séchage sur un support super hydrophobe

On constate que dans la fenêtre de confiance où le profil de la goutte peut être correctement déterminé par le logiciel, tous les profils se superposent, quelles que soient la force ionique et la fraction volumique. L'évolution est la même que celle présentée pour la suspension liquide de fraction volumique inférieure, $I = 1,8 \cdot 10^{-3} M - \phi = 0,5 \%$. On ne constate pas de différence entre les liquides et les gels. On constate également que les paramètres géométriques des suspensions évoluent de la même façon que l'eau et les profils se superposent au début du séchage. Le ralentissement de la diminution du volume et l'accélération de la diminution de la hauteur arrivent plus vite dans le cas de l'eau, ce qui s'explique par le fait que les suspensions, que dans une goutte d'eau pure. Le palier est inhérent aux suspensions qui laissent un grain en fin de séchage alors que la goutte, elle, disparaît complètement. Le support super hydrophobe tend donc à réduire l'impact de la physico-chimie propre à chaque suspension dans la première partie du séchage, contrairement à ce que l'on pourrait attendre du séchage d'une goutte de suspension sur un support non hydrophobe, pour lequel l'ancrage de la goutte est observé [83,91,92,163,164].

IV.2.4 Discussion

Les expériences de suivi optique du séchage montrent que le séchage de gouttes de suspension sur un support super hydrophobe est identique à celui d'une goutte de liquide pur. La forme finale du grain est hémisphérique, sauf exception à très faible concentration et basse force ionique. Stauber *et al.* démontrent mathématiquement que, sur un support super hydrophobe, il n'y a pas de différence entre le séchage à angle de contact constant et à surface de contact constant [165].

Un autre fait remarquable est que le temps de séchage des suspensions est le même quelle que soit la concentration, ou la force ionique. Ce résultat n'est pas bien compris mais on peut tout de même rappeler que le potentiel chimique dans la cellule de séchage est gouverné par la goutte de suspension. En effet, l'humidité relative, fixée à 11 % par une solution sursaturée de chlorure de lithium, augmente lorsque que la goutte est déposée sur le support. Au cours du séchage elle diminue jusqu'à atteindre à nouveau 11 % quand le séchage de la goutte est terminé. En revanche, la température à proximité de la goutte, reste constante dans la limite de sensibilité du capteur (\pm 0,5 °C). Pour contrôler l'environnement de la goutte il aurait fallu mettre la cellule sous flux d'air humide afin d'imposer le potentiel chimique de l'eau dans toute la cellule, tout au long du séchage.

Selon Marín, les particules n'influencent pas le séchage d'une goutte de suspension diluée sur un support sur lequel la goutte reste en état de Cassie-Baxter, entraînant la formation d'un grain de forme semblable à celle de la goutte déposée [86]. Pauchard et Couder, remarquent au contraire que, dans le cas d'une goutte de suspension de latex à $\phi_{vol} = 40$ % sur un support super hydrophobe, une peau viscoélastique apparaît à la surface de la goutte entraînant d'importantes déformations par la suite. La vitesse d'apparition de cette peau et son épaisseur dépendent de la concentration en latex [75]. Pauchard et Allain rapportent aussi le cas de solutions de polymère (Dextran), et expliquent la formation d'une peau viscoélastique à la surface de la goutte, où la concentration en polymère est devenue suffisamment importante pour dépasser la transition vitreuse [88]. Le départ de l'eau restante entraîne des déformations importantes à la surface de la goutte du fait de la diminution du volume confiné, alors que la surface de la goutte reste constante. Le séchage s'effectue en mode surface de contact constante et non pas à angle de contact constant.

Les résultats que nous avons obtenus sont donc en accord avec les observations de Marín, bien que la diminution des angles de contact soit plus conséquente en ce qui nous concerne. Dans le cas de nos suspensions très diluées de boehmite B7, seule la fin du séchage s'effectue à surface de contact constante. La concentration en particules dans ce qui reste de la goutte est suffisamment importante pour que l'évaporation de l'eau cause la transition liquide / gel à la surface de la goutte. L'augmentation de la pression capillaire au sein de la goutte serait alors à l'origine des déformations observées (phénomène de buckling). De plus, le nombre de Péclet, Pe_{sech} = 11 dans notre cas, est supérieur à 1. Les cinétiques de séchage sont plutôt favorables à la déformation des gouttes au cours de séchage.

Cependant, pour quelles raisons la goutte finirait de sécher à surface de contact constante, plutôt que selon son mode initial ? Comme pour l'eau, on peut penser que la goutte finit par mouiller et s'accrocher sur le support, tendant à faire un film en fin de séchage. Cependant dans le cas de la suspension, une peau viscoélastique s'est formée entraînant la déformation en chapeau mexicain décrite par Allain et Pauchard. Enfin, si la pression capillaire interne dans le grain devient trop importante, alors la goutte se décroche du support au niveau de la zone la plus fine avant que ce film à la périphérie du grain ne se recourbe. Ce phénomène de décrochage et déformation d'un film, présenté Figure 156 a été observé sur un plot de PDMS texturé au cours d'expériences préliminaires.



Figure 156 : Essai préliminaire de séchage d'une goutte de suspension diluée de boehmite
B7 : obtention d'un film décroché et déformé sur un support de PDMS texturé (support mouillant). Reconstruction 3D après micro-tomographie du grain

IV.3 Résultats des expériences de séchage en micro-tomographie X

De la même façon que pour les expériences menées sur le dispositif optique, une goutte de suspension est déposée sur un support. Compte tenu de l'impossibilité technique d'adapter le support super hydrophobe précédent aux conditions de la tomographie (petite
surface et rotation ultra rapide), le support utilisé pour la micro-tomographie X rapide est moins hydrophobe. Le temps t_0 de la goutte n'est pas observable et on ne connait pas avec précision le volume de la goutte déposée. Les résultats sont donc normalisés à partir de l'extrapolation à t_0 des différents paramètres.

IV.3.1 Etude des profils d'une suspension liquide de boehmite B7

La Figure 157 suivante présente les résultats obtenus pour une suspension liquide de boehmite B7 proche de celle dont les résultats sont exposés Figure 151.



Figure 157 : Evolution du volume, de la hauteur et du diamètre de base (DB) d'une goutte de suspension de boehmite B7 ($I = 1,8\cdot10^{-3} M - \phi = 0,9\%$) au cours de son séchage sur un support hydrophobe

Le volume et la hauteur de la goutte présente une évolution identique à celle d'une goutte de suspension sur un support super hydrophobe : au début du séchage, ils diminuent de façon linéaire puis le volume diminue moins vite tandis que la hauteur diminue plus vite. Contrairement à ce qui est observé sur le support super hydrophobe, le diamètre de base de la goutte est d'abord constant avant de diminuer rapidement, jusqu'à redevenir constant. Audelà de 35 minutes, les trois paramètres ont atteint un palier, le séchage est terminé, il n'y a plus d'évolution morphologique.

IV.3.2 Evolution des profils en fonction de la concentration et de la force ionique

Les résultats concernant les suspensions à force ionique constante $I = 1,8 \cdot 10^{-4}$ M et à fraction volumique croissante sont présentés Figure 158. Les symboles pleins correspondent aux suspensions liquides et les symboles vides aux suspensions gélifiées.



Figure 158 : Evolution du volume, de la hauteur et du diamètre de base de gouttes de suspension de boehmite B7 en fonction de la fraction volumique ($I = 1,8\cdot10^{-4} M$) au cours du séchage sur un support hydrophobe

Contrairement à ce qui a été observé sur un support super hydrophobe on constate que les différents paramètres morphologiques évoluent différemment selon la fraction volumique en particules. L'évolution du volume de la suspension diluée ($\phi = 0.6$ %) est quasi linéaire

tout au long du séchage, tandis que le diamètre de base n'évolue pas, ce qui est caractéristique d'un séchage à surface de contact constante (la goutte s'accroche au support). Le diamètre de base est constant pendant plus de la moitié du séchage avant de diminuer fortement en fin de séchage. La hauteur de la goutte diminue plus vite au début du séchage qu'à la fin. Lebovka *et al.* observent les mêmes profils sur des suspensions de laponite diluées [89].

La suspension gélifiée a un comportement différent de celui des suspensions liquides : les profils sont plus proches de ceux d'un séchage à angle de contact constant. Le volume diminue d'abord de façon linéaire puis ralentit. De même, la hauteur diminue de façon quasi linéaire avec un taux légèrement plus faible au début du séchage et plus important avant le palier marquant la fin du séchage. Le diamètre de base diminue de façon quasi linéaire, également avec un faible retard au début. On remarque que la suspension gélifiée sèche un peu plus lentement que la suspension liquide, mais l'écart entre les deux est seulement de 120 ± 15 s. La suspension à 0,8 %, correspondant à un liquide proche de la transition, est un intermédiaire entre ces deux cas.

IV.3.3 Evolution de la forme et de la densité de la goutte au cours du séchage

Les planches 2D de la Figure 159 présentent une coupe sagittale située approximativement au centre de la goutte de suspension. Deux images consécutives sont espacées de 30 secondes. Le gradient de couleur représente le gradient de densité ; le bleu correspond à la plus faible densité et le rouge et le blanc aux plus fortes. Ces planches nous permettent à la fois d'observer les évolutions morphologiques externes des gouttes de suspensions au cours du séchage et les changements internes.

a)						
	10_CG15-P400_1_H	10_CG15-P400_2_H	10_CG15-P400_3_H	10_CG15-P400_4_H	10_CG15-P400_5_H	10_CG15-P400_6_H
	10_CG15-P400_7_H	10_CG15-P400_8_H	10_CG15-P400_9_H	10_CG15-P400_10_H	10_CG15-P400_11_H	10_CG15-P400_12_H
	10_CG15-P400_13_H	10_CG15-P400_14_H	10_CG15-P400_15_H	10_CG15-P400_16_H	10_CG15-P400_17_H	10_CG15-P400_18_H
	10_CG15-P400_19_H	10_CG15-P400_20_H	10_CG15-P400_21_H	10_CG15-P400_22_H	10_CG15-P400_23_H	10_CG15-P400_24_H
	10_CG15-P400_25_H	10_CG15-P400_26_H	10_CG15-P400_27_H	10_CG15-P400_28_H	10_CG15-P400_29_H	10_CG15-P400_30_H
	10 CG15-P400 31 H	10 CG15-P400 32 H	10 CG15-P400 33 H	10 CG15-P400 34 H	10 CG15-P400 35 H	10 CG15-P400 36 H





Figure 159 : Planches 2D d'une coupe sagittale en fausses couleurs, témoins de la densité, de trois suspensions de fraction volumique croissante jusqu'au-delà de la transition liquide / gel et à force ionique constante $(I = 1,8 \cdot 10^4 M)$: a) $\phi = 0,6 \%$, b) $\phi = 0,8 \%$, a) $\phi = 2,0 \%$

Afin de mieux apprécier l'évolution des gradients de densité au sein de la goutte, nous avons également tracé les profils de densité suivant une horizontale proche de la base de la goutte. L'épaisseur de cette horizontale est de 30 pixels, excepté lorsque l'épaisseur de la goutte devient trop faible ; elle est alors réduite à 15 pixels. Le niveau de gris est exprimé en 8 bits sur une échelle de 0 à 3,47 (19000 à 35000 en 16 bits). Pour chacune des suspensions de la Figure 159, nous avons tracé 3 profils aux mêmes temps de séchage lorsque c'était possible et représentatif concernant les évolutions de la goutte au cours du temps (3, 9, 13, 15, 19 et 22 minutes). Ces profils sont regroupés dans la Figure 160.



Figure 160 : Profils de densité suivant une horizontale proche de la base de la goutte pour trois suspensions de fraction volumique croissante jusqu'au-delà de la transition liquide / gel et à force ionique constante ($I = 1,8 \cdot 10^{-4} M$) : a) $\phi = 0,6 \%$, b) $\phi = 0,8 \%$, c) $\phi = 2,0 \%$

Les trois planches de la Figure 159 montrent l'évolution générale de la morphologie de la goutte et de sa densité. L'évolution est différente suivant la concentration en boehmite. La forme finale du grain n'est pas la même dans les trois cas.

- La goutte de suspension liquide (Figure 159 a)) s'aplatit rapidement. Un gradient de densité se forme au niveau de la ligne triple, ce gradient se propage très rapidement vers le haut de la goutte tandis que celle-ci se creuse en son centre. Le diamètre de sa base commence alors à décroître. La forme finale est une galette creuse en son centre avec un anneau externe plus concentré en particules.
- La goutte de suspension gélifiée (Figure 159 c)), garde une forme hémisphérique jusqu'à la fin du séchage. La densification se fait de manière homogène à partir de la surface externe de la goutte. La taille de la goutte diminue très régulièrement pour aboutir à un grain dont la forme finale est hémisphérique.
- La suspension de fraction volumique intermédiaire (Figure 159 b)) s'aplatit un peu, en même temps que son diamètre de base diminue. La forme finale du grain n'est pas hémisphérique mais elle est moins déformée que celle de la suspension liquide diluée.

Les profils de densité présentés Figure 160, confirment que la répartition de la densité au sein de la goutte présente des différences en fonction de la fraction volumique. Un gradient de densité est observé pour la suspension la moins concentrée. En effet, comme nous l'avons vu au paragraphe III.7.3, les particules sont plus mobiles dans la suspension diluée, permettant plus facilement la migration des particules vers la ligne triple, à l'origine de la tâche de café, alors que pour la suspension gélifiée ($\phi = 2,0$ %), le profil de densité est homogène pendant toute la durée du séchage.

IV.3.4 Discussion

Les résultats obtenus au cours des expériences de séchage sur un support super hydrophobe (suivi optique) et sur un support moins hydrophobe (suivi sous rayons X) sont différents.

 Le suivi optique de gouttes nous a montré que tous les profils de gouttes déposées sur un support super hydrophobe étaient semblables à ceux de l'eau. L'état physique de la suspension (liquide ou gel) ne semble pas avoir d'impact sur l'allure des profils de séchage et le diamètre de base de la goutte décroît régulièrement tout au long du séchage.

- Le suivi par tomographie X du séchage de gouttes sur des supports moins hydrophobes (PDMS recouvert de vaseline) a, par contre, montré une différence importante entre les suspensions liquides et les suspensions gélifiées. Les suspensions gélifiées ne se déforment pas lors du séchage et aucun gradient de concentration n'est observé alors que les suspensions liquides se déforment et se creusent au cours du séchage. De forts gradients de concentration sont observés le long de la ligne triple dès le début du séchage de suspensions liquides, gradients qui se propagent ensuite dans le volume, en s'accompagnant d'une déformation de la goutte.

Lebovka *et al.* [89] proposent un modèle simplifié pour le séchage de gouttes déposées dans le cas de suspensions pouvant subir une transition de gélification. Le modèle se base sur la comparaison entre le temps de séchage de la goutte et le temps de gélification de la suspension. Comme pour les suspensions diluées de laponite de Lebovka *et al.*, on observe la formation, pour la suspension diluée, d'un anneau plus concentré en particules à la périphérie de la goutte. Au cours de l'évaporation, les molécules d'eau diffusent de la surface libre de la goutte vers l'air environnant. Le flux radial d'eau est plus important à la ligne triple [85,166]. Le taux d'évaporation est donc plus important au niveau de la ligne de contact de la goutte et induit un flux capillaire qui accentue la diffusion des particules vers la ligne triple conduisant à la formation d'un anneau riche en particules. Cette étape s'effectue à surface de contact constante (pinning mode). Ensuite, on observe une diminution du diamètre de base de la goutte, c'est ce que Lebovka *et al.* appellent le mode de récession, caractéristique des suspensions colloïdales [167].

La pression capillaire à la périphérie de la goutte augmente du fait de la gélification au niveau de la ligne de contact, alors qu'au centre elle diminue. Cette différence de pression entre le centre de la goutte et la ligne de contact entraîne un changement de direction du flux capillaire. Dans le même temps, la hauteur de la goutte diminue et finit par se creuser un peu au centre, jusqu'à ce que la concentration / densification soit la même dans tout le volume. La concentration en particules a augmenté dans tout le volume de la goutte (et plus seulement sur la périphérie) entraînant l'augmentation de la pression capillaire au sein de la goutte. Le début de la récession du diamètre de base coïncide avec la densification correspondant à un niveau uniforme dans tout le volume de la goutte (couleur verte sur la Figure 159 a)). L'évaporation

du solvant continue mais la diffusion du solvant est entravée par cette densification entraînant une augmentation générale de la pression capillaire au sein de la goutte. Comme pour les observations faites sur cette même suspension avec le dispositif optique, c'est l'augmentation des contraintes mécaniques internes de la goutte qui est à l'origine des déformations, notamment de la courbure à la base de la goutte [163].

Dans le cas de la suspension gélifiée, le temps de gélification est bien plus rapide que le temps de séchage, puisque la suspension est déjà un gel. L'évaporation a lieu à la surface de la goutte de façon homogène du fait d'un angle de contact de 90° [163]. La perte de solvant entraîne une récession du volume dans toutes les directions. Aucune déformation n'apparaît au cours du séchage. Ceci est cohérent avec un petit nombre de Péclet pour le séchage d'un gel : en effet, le temps de diffusion d'une particule dans un gel est très grand devant le temps de séchage de la goutte ; Pe, alors inférieur à 1, est caractéristique d'un mode de séchage sans déformation.

Enfin, pour la suspension de force ionique intermédiaire, proche de la transition liquide / gel, le temps de gélification est du même ordre de grandeur que le temps de séchage. La première étape de séchage de cette suspension proche de la transition est similaire à la suspension liquide diluée. La goutte s'accroche au support, et l'augmentation de la concentration en particules a lieu à la périphérie de la goutte. Cependant, dans le même temps, celle-ci commence aussi à se densifier et à gélifier à la surface de la goutte. La seconde partie du séchage s'apparente à celle de la suspension initialement gélifiée ; c'est-à-dire que la goutte sèche alors à angle de contact constant en gardant la forme acquise, avant que ne commence ce deuxième mode de séchage.

IV.4 Cas particulier de la suspension industrielle d'atomisation

Pour rappel, les suspensions d'atomisation utilisées pour la production de supports de catalyseurs à base d'alumine γ pour l'hydrotraitement du pétrole sont constituées de boehmite à 4,4 % vol. Aucun tri, aucune centrifugation n'ont été effectués, ce qui signifie que la suspension contient des particules colloïdales, comme dans les suspensions étudiées précédemment, mais aussi de plus gros agglomérats qui sédimentent et rendent la suspension opaque (blanche). Les résultats des expériences de séchage, décrites ci-dessus, réalisées sur cette suspension industrielle sont présentés dans les paragraphes suivants.

IV.4.1 Résultats des expériences de séchage en suivi optique

Comme pour les suspensions précédentes, une goutte de suspension d'atomisation industrielle de 3 μ L est déposée sur un substrat super hydrophobe. La Figure 161 présente les résultats obtenus avec le dispositif optique.



Figure 161 : Evolution des profils du volume et du diamètre de base d'une goutte de suspension d'atomisation industrielle au cours de son séchage sur un support super hydrophobe

On remarque que le volume diminue d'abord de façon linéaire tout au long du séchage (40 minutes). La courbe présente deux pentes : une pente plus accentuée lors de la première phase de séchage (28 minutes) et au cours de la deuxième partie du séchage le volume diminue, toujours de façon linéaire, mais plus lentement. En ce qui concerne la hauteur de la goutte, celle-ci diminue de plus en plus vite dans une première partie du séchage, jusqu'à ce que le taux de diminution de la hauteur tende vers 0 (au bout de 28 minutes). Ensuite, la hauteur n'évolue presque plus et tend vers un palier. Au palier, le séchage est terminé, il n'y a plus d'évolutions morphologiques externes visibles. Ces profils sont bien différents de ceux obtenus pour les suspensions centrifugées et diluées. Grâce à la planche présentée Figure 162, on constate qu'à partir de 25 minutes la base de la goutte semble fixée, et seule la hauteur diminue très rapidement. Après quoi la récession du volume de la goutte semble reprendre de façon identique sur toute la surface. Ce phénomène explique l'allure des profils de la suspension d'atomisation industrielle présentés Figure 161.



Figure 162 : Planche 2D de l'évolution de la projection d'une goutte de suspension d'atomisation industrielle déposée sur un support super hydrophobe

IV.4.2 Résultats des expériences de séchage réalisées en micro-tomographie X rapide

Une goutte de 3 μ L de suspension d'atomisation industrielle est déposée sur un support en PDMS recouvert de vaseline. Comme déjà mentionné plus haut, celui-ci est moins hydrophobe que pour les expériences précédentes.

IV.4.2.1 Profils des paramètres géométriques

La Figure 163 présente les profils d'évolution du volume et de la hauteur de la goutte au cours du séchage.



Figure 163 : Evolution du volume, de la hauteur et du diamètre de base d'une goutte de suspension d'atomisation industrielle de boehmite B7 au cours du séchage sur un support hydrophobe

Ces profils diffèrent de ceux obtenus Figure 157, sur un support hydrophobe identique. Le volume diminue de façon linéaire, le diamètre de base est constant. La hauteur diminue rapidement pendant 10 minutes puis diminue très lentement. On constate également que cette suspension sèche plus vite ; au bout de 15 minutes il n'y a plus de changements visibles pour la suspension d'atomisation industrielle, alors qu'il faut attendre environ 30 minutes pour les suspensions colloïdales. Les profils obtenus, et plus particulièrement celui de la hauteur, sont similaires entre le support super hydrophobe et le support hydrophobe. La planche Figure 164 présente le volume reconstruit en 3D de la goutte au cours du temps de séchage. Comme précédemment, les niveaux de couleurs sont représentatifs de la densité avec du bleu pour les faibles densités jusqu'au jaune pour les plus fortes densités.



Figure 164: Planche 3D du volume reconstruit de la suspension d'atomisation industrielle au cours du séchage sur un support hydrophobe et zoom sur 3 étapes montrant l'évolution du gradient de concentration au niveau de la ligne triple puis dans le volume de la goutte

Comme sur les profils, on constate que le diamètre de base reste constant tout au long du séchage. La goutte subit de fortes déformations : le haut de la goutte s'effondre complètement au centre. Le taux de diminution du volume de la suspension sur le profil présenté Figure 163 prend en compte cette déplétion, car il est réalisé à partir d'une coupe sagittale centrale. On remarque également que la densité au sein de la goutte augmente à partir des bords vers la surface et l'interface support / suspension avant que le volume interne de la goutte ne se densifie également. Ensuite, la densité diminue fortement (l'air entre dans la porosité) et une fissure se forme.



Figure 165 : Profils de densité suivant une horizontale proche de la base de la goutte de suspension d'atomisation industrielle

IV.5 Discussion

Le séchage se fait à surface de contact constante. La suspension d'atomisation industrielle contient des particules qui sédimentent. Cette sédimentation associée au flux capillaire, lié à une évaporation plus intense à la ligne triple, serait à l'origine d'une augmentation rapide de la densité sur le bord de la goutte et à l'interface support / goutte. Cela explique également la similitude des résultats pour les deux supports. La sédimentation bloque le rétrécissement du diamètre de base de la goutte et force l'accroche de la ligne de contact de la goutte au support, quel qu'il soit.

Comme pour Lebovka *et al.* [89], et la suspension de boehmite B7 de fraction volumique $\phi = 0,6$ %, le drainage des particules vers les bords de la goutte entraîne une déplétion au centre de la goutte. Contrairement à ce qu'observent Pauchard et Couder [75], il semblerait qu'il ne s'agisse pas d'un phénomène d'invagination : aucune augmentation de la concentration sur toute la surface n'a eu lieu avant le début de la diminution de la hauteur. De plus, contrairement aux travaux de Paucard et Couder, pour qui la goutte commence d'abord par décroître de façon isotrope, le séchage s'effectue, dans notre cas, à surface de contact constante avec un effet d'ancrage.

D'un autre côté, sur les bords de la goutte, assez épais à cause de la sédimentation, on observe que la densité augmente sur toute la surface de la goutte (interface goutte / air). La diffusion du solvant est entravée à la base de la goutte à cause de la gélification des bords (et du dépôt sédimentaire sur le support). Les flux capillaires changent de direction et s'orientent vers le centre déplété de la goutte, de sa base à son sommet (au sommet du tore). Le solvant draîne vers le haut les particules colloïdales qui n'ont pas sédimenté, entraînant la formation d'une croûte. L'épaisseur de cette croûte décroît mais sa densité augmente avec le temps, alors que la densité au centre de la goutte diminue, en commençant par la base au centre de la goutte. Le niveau de bleu obtenu à la fin du séchage est plus foncé que celui de la goutte diluée (ne contenant presque que de l'eau). Cela signifie que le grain est moins dense qu'une goutte d'eau contenant quelques particules. On en conclut qu'il s'agit d'une entrée d'air par la base et le centre déplété de la goutte jusque dans la croûte externe du grain. Le grain obtenu présente donc une méso-porosité importante. Une telle porosité n'a pas été observée pour les suspensions de boehmite B7 obtenues par stress osmotique. Cette porosité peut être due à la polydispersité des particules et à leurs tailles bien plus importantes que celles des particules colloïdales.

On observe l'apparition d'une fissure pendant l'entrée d'air. Les contraintes mécaniques engendrées par l'existence de pressions capillaires dans la croûte (dues à la diffusion du solvant) sont probablement la cause de cette fissure.

Le nombre de Péclet pour le séchage de cette suspension est plus grand que pour les suspensions centrifugées car elle contient des particules beaucoup plus grosses ; si on considère des particules de l'ordre de quelques centaines de nanomètres à la dizaine de micromètres pour un séchage de 15 minutes, le nombre de Péclet, Pe varie de ~ 10^2 à ~ 10^5 . Le nombre de Péclet est alors très supérieur à 1, on se trouve dans un domaine pour lequel les déformations sont favorisées au cours du séchage.

IV.6 Conclusion

Les expériences de séchage sur les suspensions colloïdales ont été menées sur deux supports différents, et l'impact de la concentration et de l'état physique de la suspension (liquide ou gel) a été étudié pour les deux supports. Lorsque le support sur lequel est déposée la goutte de suspension est super hydrophobe, le séchage a lieu à angle de contact quasi constant, comme dans le cas d'un liquide pur, et le volume de la goutte diminue de façon homogène, jusqu'à la formation d'un grain dont la forme est similaire à celle de la goutte initiale, exception faite des suspensions très diluées. Considérant cela, il est normal de constater que la concentration et la force ionique n'ont pas d'impact sur les profils de séchage observés, à l'exception de la suspension la plus diluée à force ionique faible : $I = 1,8 \cdot 10^{-4}$ M. Dans ce cas, les expériences sont comparables au séchage par atomisation dans le sens où l'on s'est affranchit de l'impact du support. Cependant, si l'on compare les nombres de Péclet, on se rend compte qu'ils ne sont pas du même ordre de grandeur :

$$Pe^{atom} \sim \frac{(0,25 \cdot 10^{-4})^2}{1 \times 8 \cdot 10^{-11}} \sim 10^3 \gg Pe^{support} \sim \frac{(1 \cdot 10^{-3})^2}{2700 \times 9 \cdot 10^{-11}} \sim 5.$$
 Équation 58

Pour pouvoir comparer les deux modes de séchage, il faudrait faire des gouttes déposées plus petites et diminuer le temps de séchage. On peut tout de même affirmer qu'il faut favoriser des suspensions plutôt concentrées, afin d'éviter le phénomène observé à faible fraction volumique, pour laquelle nous avons observé des déformations en fin de séchage.

Dans le cas d'un support peu hydrophobe, nous avons constaté que les suspensions liquides sèchent à surface de contact constante et la micro-tomographie X montre que les particules de boehmite sont drainées vers la périphérie de la goutte, entraînant la déplétion de celle-ci. Ce phénomène est à l'origine des grains déformés obtenus pour les suspensions diluées. A l'inverse, pour les suspensions concentrées gélifiées, le séchage est à angle de contact quasi constant et la goutte rétrécit de façon beaucoup plus homogène, donnant lieu à un grain non déformé. Le support a ici un impact sur le séchage. Le comportement des suspensions n'est comparable à celui des suspensions sur un support super hydrophobe que lorsque les suspensions sont concentrées et proches de la transition liquide / gel. On obtient alors des grains pas ou peu déformés.

Dans le cas de la suspension industrielle d'atomisation le séchage se fait à surface de contact constante, mais pour une raison différente de celle des suspensions diluées. La suspension industrielle contient des grosses particules qui sédimentent, c'est cette sédimentation qui est à l'origine de l'accroche de la goutte sur le support. Ensuite, comme pour les suspensions diluées, la goutte s'appauvrit en particules à son sommet, entraînant son effondrement. En raison de la grande polydispersité de la population de particules, le grain final obtenu est macroporeux, contrairement aux grains dérivés des suspensions colloïdales. Le support et le temps de séchage ont ici un impact important sur le séchage de la suspension

industrielle. En atomisation le séchage est beaucoup plus rapide, le procédé devrait donc être moins sensible à la sédimentation. Cependant, les nombres de Peclet sont très grands devant l'unité, dans les deux cas. De plus, les profils de densités réalisés sur le slurry montrent qu'un gradient important s'est déjà formé dès les 30 premières secondes (profil à 0,5 minutes, Figure 165).

Au vu de ces différents résultats, pour obtenir des grains pas ou peu déformés à partir de suspensions colloïdales il faut privilégier les suspensions concentrées proches de la transition liquide / gel. L'existence de particules micrométriques semble favoriser des grains poreux.

Conclusion générale et perspectives

La préparation de supports de catalyseurs à base d'alumine gamma consiste en une succession d'opérations unitaires complexes allant de la synthèse de la boehmite (précurseur de l'alumine gamma) jusqu'à la mise en forme (par extrusion par exemple), en passant par le séchage par atomisation. Au cours de cette étape de séchage, on cherche à maximiser la teneur en boehmite, tout en ayant des suspensions d'atomisation fluides. Or, on s'aperçoit que, suivant le type de boehmite utilisé, il est impossible d'avoir des suspensions dont la fraction volumique en boehmite est supérieure à quelques pourcents ; au-delà, les suspensions sont beaucoup trop visqueuses et présentent une gélification incompatible avec un procédé impliquant leur pulvérisation. En outre, les grains de poudre obtenus par ce procédé de séchage peuvent présenter des morphologies particulières (sphères creuses ou toriques, par exemple) et non souhaitées. Ces dernières années, des travaux ont montré que les propriétés physico-chimiques (charge de surface, forces interparticulaires) avaient un impact sur le séchage de gouttes.

Le premier objectif de cette thèse était donc, après la caractérisation des particules de boehmite, d'établir le comportement physico-chimique de deux suspensions de boehmites industrielles, via l'élaboration de leur diagramme de phase (dans le plan force ionique – fraction volumique). Ce diagramme de phase décrit les différents états des systèmes étudiés. Le second objectif consistait à reproduire un séchage similaire à un séchage par atomisation, dans des conditions expérimentales faciles à mettre en œuvre pour l'analyse de la suspension au cours du séchage, puis à établir le lien entre les propriétés physico-chimiques des suspensions et l'évolution morphologique des gouttes au cours du séchage.

Il existe différentes formes et tailles de boehmite : fibrillaire, plaquettaire... Celles étudiées au cours de cette étude, les boehmites B7 et Pural SB3, sont des boehmites industrielles mal connues : les cristallites élémentaires n'ont jamais été observées isolées et les informations obtenues en DRX ne semblent pas toujours correspondre à une seule cristallite élémentaire.

Le séchage de suspensions est un sujet étudié depuis de nombreuses années, mais, jusqu'à récemment, ces études portaient principalement sur les suspensions contenant des

particules sphériques. Aucune étude n'a été réalisée en micro-tomographie rapide pour observer l'évolution de la densité au sein de la goutte au cours du séchage. Nos recherches bibliographiques nous ont poussés à étudier le diagramme de phase des suspensions de boehmite afin de déterminer l'impact de la force ionique et de la concentration en particules colloïdales faiblement anisotropes sur le séchage des suspensions de boehmite.

Cet état des lieux des connaissances sur les boehmites étudiées et le séchage de suspensions de particules colloïdales anisotropes nous a conduits à mener une recherche en trois étapes :

- La caractérisation des particules des boehmites B7 et Pural SB3 grâce à quatre techniques analytiques complémentaires.
- La caractérisation des suspensions colloïdales de boehmite B7 et Pural SB3, leur état physique, l'organisation des particules en suspension, l'existence de phase avec un ordre d'orientation.
- L'étude du séchage de différentes suspensions de boehmite B7 afin de déterminer les caractéristiques nécessaires à l'obtention de grains secs sphériques et pleins.

Dans un premier temps, nous avons mis au point un protocole, afin de réaliser une suspension colloïdale d'étude à partir du gâteau de filtration de la boehmite B7 et de poudre de Pural SB3, inspiré de la préparation de suspensions industrielles d'atomisation. Nous avons alors cherché à caractériser le plus précisément possible les particules colloïdales de ces deux boehmites, et plus particulièrement la cristallite élémentaire, dans le cas de la Pural SB3. Ces caractérisations ont été réalisées grâce à une approche multi-technique combinant la diffusion dynamique de la lumière (DLS), la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), la microscopie électronique à transmission (MET) et la tomographie électronique. Nous avons ainsi pu déterminer que les particules des deux boehmites sont de formes plaquettaires, faiblement anisotropes et polydisperses, et dont la taille de la plus petite particule (correspondant à la grande majorité des particules présentes en suspension) est comprise entre 3 et 6 nm. L'épaisseur de ces particules estimée en SAXS est de 3 nm, en accord avec les résultats de diffraction des rayons X sur l'épaisseur de boehmites plaquettaires présentés dans la littérature.

Dans un deuxième temps, nous avons caractérisé les suspensions en construisant leur diagramme de phase dans le plan force ionique – fraction volumique, grâce à une étude

rhéologique poussée. L'étude rhéologique menée sur les différentes suspensions obtenues par stress osmotique a permis de montrer que les suspensions de boehmites B7 et Pural SB3 sont des systèmes répulsifs pour des forces ioniques inférieures à 10⁻² M. Les particules de boehmite habillées de leur double couche ionique sont comparables à des sphères dont le rayon effectif diminue quand la force ionique augmente. Au-delà de I = 10^{-2} M, les suspensions deviennent des systèmes attractifs et les particules subissent de la microagrégation. Ces résultats ont été confirmés par les équations d'état obtenues à partir des courbes de compression osmotique. D'autres études structurales ont été menées sur ces suspensions afin de déterminer s'il existe un ordre de position ou d'orientation des particules, avec l'augmentation de la concentration ou de la force ionique. Les études de biréfringence montrent que seules les suspensions de boehmite B7, à la transition liquide / gel pour les suspensions de forces ioniques intermédiaires (I = $8, 8 \cdot 10^{-4}$ et I = $8, 8 \cdot 10^{-4}$ M), sont biréfringentes sous cisaillement. Les autres (i.e. pour les forces ioniques les plus faibles et les plus élevées) ne sont pas biréfringentes. L'étude du facteur de structure révèle que pour les suspensions biréfringentes sous cisaillement, les suspensions suivent une loi de gonflement, selon une direction privilégiée après la transition liquide / gel. Les observations DLS menées sur une suspension au cours du stress osmotique montrent que lors de la gélification, des méso-domaines se formeraient et bloqueraient le système à faible fraction volumique. L'augmentation de la concentration et de la force ionique, jusqu'à la force ionique de microagrégation (10⁻² M) entraînerait donc la formation de méso-domaines, au sein desquels les particules présenteraient un ordre d'orientation de type pseudo-nématique.

Ayant une meilleure connaissance des suspensions et des particules, nous avons réalisé les expériences de séchage de suspensions de boehmite B7 sur des supports hydrophobes suvies par observations optiques et par micro-tomographie X rapide. Nous avons constaté que le support sur lequel la goutte est déposée a un impact important sur la morphologie du grain final. Dans le cas d'un support super hydrophobe, la suspension colloïdale sèche comme un liquide pur jusqu'à disparition de tout le solvant. La forme du grain final est très proche de celle de la goutte initiale. Dans le cas d'un support peu hydrophobe, nous avons observé des différences selon que les suspensions sont liquides ou gelifiées. Le mode de séchage est différent : dans le cas d'un liquide, la goutte s'accroche au support et le grain obtenu est déformé, alors que pour une suspension gélifiée, la goutte sèche comme sur un support super hydrophobe et le grain obtenu est hémisphérique. Le séchage de telles suspensions sur un support hydrophobe dépend de la concentration en particules. Il semble alors plus intéressant d'utiliser les suspensions concentrées pour obtenir des grains secs pleins et sphériques. L'étude de la suspension d'atomisation industrielle contenant des particules micrométriques qui sédimentent donne le même résultat, quel que soit le support. C'est la sédimentation, relativement rapide, qui ancre la ligne triple de la goutte sur le support et entraîne l'effondrement de celle-ci en son centre, par drainage des particules vers la ligne triple. Le grain obtenu est très déformé (de forme quasi torique) mais aussi macroporeux, ce qui n'était pas le cas des suspensions « modèles ».

Les différents travaux réalisés ont permis de répondre en grande partie aux objectifs de cette étude. La caracérisation multi-technique de suspensions colloïdales de deux boehmites industrielles a permis de décrire dans le détail des particules proches de la cristallite élémentaire, complétant les études précédentes réalisées sur des boehmites similaires.

L'élaboration du diagramme de phase et l'étude des propriétés physico-chimiques des suspensions montrent que les suspensions de boehmite sont des systèmes répulsifs comparables à d'autres systèmes décrits dans la litérature (suspensions d'argile, de zirconium). Un montage original a également permis de proposer une hypothèse concernant la formation du gel, en accord avec d'autres modèles exposés dans la littérature.

Cependant, le système utilisé au cours de cette étude est relativement éloigné du système industriel et la fraction volumique de la transiton liquide / gel du système d'etude apparaît avant celle du système industriel. Afin de se rapprocher du système industriel, le stress osmotique pourrait être réalisé en présence d'un sel d'aluminium plutôt que du nitrate de potassium, pour fixer la force ionique. En faisant cela, on peut s'attendre à décaler la transition liquide / gel vers de plus grandes concentrations en boemite par stabilisation stérique. La possibilité d'augmenter la concentration d'apparition de la phase gel est plus intéressante pour le séchage par atomisation.

Les expériences de séchage réalisées sur deux supports différents ont permis de montrer que l'utilisation d'un support super hydrophobe était comparable à un séchage par atomisation, dans le sens où l'absence d'interaction avec le support permet de s'affranchir de celui-ci, contrairement au support hydrophobe. Nous avons également pu constater au cours des expériences de micro-tomoraphie X rapides, qu'il n'était finalement peut être pas indispensable de faire ces tomographies rapides dans une première approche. Cependant, l'observation par radiogrophie rapide au micro-scanner d'IFPEN permettrait, dans un premier

temps, de réaliser une étude déjà poussée de l'évolution de la morphologie de la goutte (de symétrie sphérique), notamment si le contraste est suffisant pour aller sonder les gradients de densité interne. Les restrictions concernant le dispositif expérimental sont alors moins importantes et il devient possible d'utiliser le support super hydrophobe (moins contraint en taille, absence de rotation). De même, il est possible, dans ces conditions, d'augmenter le volume du réservoir de solution saline sursaturée pour imposer le potentiel chimique de l'eau dans la cellule.

Afin de se rapprocher des conditions industrielles, d'autres pistes sont envisagées. Le séchage par atomisation étant bien plus rapide que le séchage réalisé au cours de nos expérimentations, il serait intéressant de faire des expériences en conditions plus sévères pour accélérer le processus (température un peu plus élevée ou taux d'humidité relative plus faible). L'ultilisation de zéolithe peut être envisagée pour abaisser l'humidité relative autour de 0 %. Du côté de la suspension, nous avons constaté qu'il semblait préférable d'utiliser des suspensions plutôt concentrées, voire gélifiées, pour avoir des grains sphériques de densité interne homogène. Nous avons également remarqué que la sédimentation des particules micrométriques avait un fort impact dans le cas de séchage d'une goutte déposée sur un support, quelle que soit son hydrophobicité. Il pourrait cependant être envisagé de faire des expériences sur des suspensions contenant des particules de plus en plus grosses, des suspensions préparées à plus faible vitesse de centrifugation avant le stress osmotique, jusqu'à des suspensions d'atomisation industrielles filtrées pour obtenir différentes gammes de granulométrie, mais dont la vitesse de sédimentation serait inférieure ou comparable à la vitesse du séchage. Ceci permettrait d'analyser l'effet de la polydispersité et l'existence de grandes particules sur les évolutions morphologiques des gouttes, ainsi que sur la morphologie et les propriétés texturales des grains sechés (porosité, déformation).

Références

- [1] D. Fauchadour, Etude de la peptisation de la boehmite. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2000.
- [2] B. Castel, Les alumines et leurs applications, Nathan, Paris, 1990.
- [3] P. Euzen, P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, J.-L. Le Loarer, J.-P. Jolivet, C. Froidefond, Alumina, in: Handbook of Porous Solids, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008, pp. 1591–1677.
- [4] F. Karouia, Traitement thermique de boehmite de taille et forme de particules contrôlées: Vers l'optimisation des propriétés de l'alumine gamma. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2014.
- [5] N. Lock, P. Hald, M. Christensen, H. Birkedal, B.B. Iversen, Continuous flow supercritical water synthesis and crystallographic characterization of anisotropic boehmite nanoparticles, J Appl Crystallogr 43 (2010) 858–866.
- [6] B.R. Baker, R.M. Pearson, Water content of pseudoboehmite: A new model for its structure, Journal of Catalysis 33 (1974) 265–278.
- [7] P. Raybaud, M. DIGNE, R. Iftimie, W. Wellens, P. Euzen, H. Toulhoat, Morphology and Surface Properties of Boehmite (γ-AlOOH): A Density Functional Theory Study, Journal of Catalysis 201 (2001) 236–246.
- [8] A.P. Philipse, The Random Contact Equation and Its Implications for (Colloidal) Rods in Packings, Suspensions, and Anisotropic Powders, Langmuir 12 (1996) 1127–1133.
- [9] A. Wierenga, A.P. Philipse, Lekkerkerker, Henk N. W., D.V. Boger, Aqueous Dispersions of Colloidal Boehmite: Structure, Dynamics, and Yield Stress of Rod Gels, Langmuir 14 (1998) 55–65.
- [10] A.M. Wierenga, A.P. Philipse, E.M. Reitsma, Decay of Flow Birefringence in Dispersions of Charged Colloidal Rods: Effect of Double-Layer Interactions, Langmuir 13 (1997) 6947–6950.
- [11] M.P.B. van Bruggen, M. Donker, H.N.W. Lekkerkerker, T.L. Hughes, Anomalous stability of aqueous boehmite dispersions induced by hydrolyzed aluminium polycations, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 150 (1999) 115–128.
- [12] C. Morin, Préparation d'alumine à porosité contrôlée: Etude de l'interaction de la boehmite dans des solvants et des propriétés fonctionnelles des matériaux résultants. Thèse de doctorat, Paris VI, 2014.
- [13] D. Fauchadour, L. Normand, L. Rouleau, T. Pouget, J.P. Lechaire, Evaluation of Cryotechniques for Tem Observation of Sols - Application to Boehmite Sols Used in Catalysts Forming, Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP 54 (1999) 513–524.
- [14] F. Karouia, M. Boualleg, M. Digne, P. Alphonse, Control of the textural properties of nanocrystalline boehmite (γ-AlOOH) regarding its peptization ability, Powder Technology 237 (2013) 602–609.
- [15] D. Chiche, M. Digne, R. Revel, C. Chanéac, J.-P. Jolivet, Accurate Determination of Oxide Nanoparticle Size and Shape Based on X-Ray Powder Pattern Simulation:

Application to Boehmite AlOOH, The Journal of Physical Chemistry C 112 (2008) 8524–8533.

- [16] L. André, Synthèse de matériaux composites à base d'oxydes préformés des hétéroagrégats: De la compréhension des mécanismes de déstabilisation de sols multiconstituants à l'étude des propriétés. Thèse de doctorat, Université de Paris VI, 2012.
- [17] International Union of Pure and Applied Chemistry, Compendium of Chemical Terminology: Gold Book, 2nd ed., 2014.
- [18] F. Cousin, Comportement de phase de colloïdes sphériques et plaquettaires, 2000.
- [19] J.N. Israelachvili, Intermolecular and surface forces, 3rd ed., Academic Press, Burlington, MA, 2011.
- [20] D. Quemada, Energy of interaction in colloids and its implications in rheological modeling, Advances in Colloid and Interface Science 98 (2002) 51–85.
- [21] Malvern Instrument, Manuel Malvern instruments user manual zetasizer nano series mano317 issue 3.0.
- [22] C. Cristiani, A. Grossale, P. Forzatti, Study of the physico-chemical characteristics and rheological behaviour of boehmite dispersions for dip-coating applications, Top Catal 42-43 (2007) 455–459.
- [23] C. Cristiani, M. Valentini, M. Merazzi, S. Neglia, P. Forzatti, Effect of ageing time on chemical and rheological evolution in γ-Al2O3 slurries for dip-coating, Catalysis Today 105 (2005) 492–498.
- [24] P.N. Pusey, W. van Megen, Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres, Nature 320 (1986) 340–342.
- [25] J.M. Drouin, T. Chopin, P. Nortier, H. van Damme, Rheology and structure of peptized boehmite pastes, Journal of Colloid and Interface Science 125 (1988) 314–326.
- [26] H.A. Barnes, J.F. Hutton, K. Walters, An introduction to rheology, Elsevier; Distributors for the U.S. and Canada, Elsevier Science Pub. Co., Amsterdam, New York, 1989.
- [27] C. Baravian, L.J. Michot, E. Paineau, I. Bihannic, P. Davidson, M. Impéror-Clerc, E. Belamie, P. Levitz, An effective geometrical approach to the structure of colloidal suspensions of very anisometric particles, EPL 90 (2010) 36005.
- [28] M.A. Bates and D. Frenkel, Nematic-isotropic transition in polydisperse systems of infinitely thin hard platelets, J. Chem. Phys. 110 (1999) 6553–6559.
- [29] F. M. van der Kooij, D. van der Beek, and H. N. W. Lekkerkerker*, Isotropic–Nematic Phase Separation in Suspensions of Polydisperse Colloidal Platelets, The Journal of Physical Chemistry B 105 (2001) 1696–1700.
- [30] E. Paineau, I. Bihannic, C. Baravian, A.-M. Philippe, P. Davidson, P. Levitz, S.S. Funari, C. Rochas, L.J. Michot, Aqueous suspensions of natural swelling clay minerals. 1. Structure and electrostatic interactions, Langmuir 27 (2011) 5562–5573.
- [31] E. Paineau, L.J. Michot, I. Bihannic, C. Baravian, Aqueous suspensions of natural swelling clay minerals. 2. Rheological characterization, Langmuir 27 (2011) 7806–7819.
- [32] C. Baravian, Structure et propriétés des suspensions de particules anisotropes.

- [33] A.M. Wierenga, A.P. Philipse, Low-Shear Viscosities of (Semi-)Dilute, Aqueous Dispersions of Charged Boehmite Rods: Dynamic Scaling of Double Layer Effects, Langmuir 13 (1997) 4574–4582.
- [34] E. Paineau, K. Antonova, C. Baravian, I. Bihannic, P. Davidson, I. Dozov, M. Impéror-Clerc, P. Levitz, A. Madsen, F. Meneau, L.J. Michot, Liquid-crystalline nematic phase in aqueous suspensions of a disk-shaped natural beidellite clay, The journal of physical chemistry. B 113 (2009) 15858–15869.
- [35] L.J. Michot, I. Bihannic, K. Porsch, S. Maddi, C. Baravian, J. Mougel, P. Levitz, Phase diagrams of Wyoming Na-montmorillonite clay. Influence of particle anisotropy, Langmuir 20 (2004) 10829–10837.
- [36] A.P. Philipse, A.M. Wierenga, On the Density and Structure Formation in Gels and Clusters of Colloidal Rods and Fibers, Langmuir 14 (1998) 49–54.
- [37] M.J. Solomon, P.T. Spicer, Microstructural regimes of colloidal rod suspensions, gels, and glasses, Soft Matter 6 (2010) 1391.
- [38] L.J. Michot, I. Bihannic, S. Maddi, C. Baravian, P. Levitz, P. Davidson, Sol/gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. Influence of particle anisotropy. 1. Features of the i/n transition, Langmuir 24 (2008) 3127–3139.
- [39] S. Desset, O. Spalla, P. Lixon, B. Cabane, From Powders to Dispersions in Water: Effect of Adsorbed Molecules on the Redispersion of Alumina Particles, Langmuir 17 (2001) 6408–6418.
- [40] S. Desset, O. Spalla, B. Cabane, Redispersion of Alumina Particles in Water, Langmuir 16 (2000) 10495–10508.
- [41] S. Desset, O. Spalla, P. Lixon, B. Cabane, Variation of the surface state of α -alumina through hydrothermal treatments, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 196 (2002) 1–10.
- [42] D. Grasso*, K. Subramaniam, M. Butkus, K. Strevett, J. Bergendahl, A review of non-DLVO interactions in environmental colloidal systems, Reviews in Environmental Science and Biotechnology 1 (2002) 17–38.
- [43] H. Mahdjoub, P. Roy, C. Filiatre, G. Bertrand, C. Coddet, The effect of the slurry formulation upon the morphology of spray-dried yttria stabilised zirconia particles, Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 1637–1648.
- [44] R.H. Yoon, T. Salman, G. Donnay, Predicting points of zero charge of oxides and hydroxides, Journal of Colloid and Interface Science 70 (1979) 483–493.
- [45] J.K. Beattie, J.K. Cleaver, T. Waite, Anomalous aggregation behaviour of aluminium oxyhydroxides, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 111 (1996) 131–138.
- [46] K. Ben Azouz, Relation entre propriétés rhéologiques et structure microscopique de dispersions de particules d'argile dans des dispersions de polymères, Thèse de doctorat, Université de Mulhouse, 2010.
- [47] P. Coussot, Structural Similarity and Transition from Newtonian to Non-Newtonian Behavior for Clay-Water Suspensions, Physical review letters 74 (1995) 3971–3974.
- [48] A.M. Philippe, C. Baravian, M. Imperor-Clerc, J. de Silva, E. Paineau, I. Bihannic, P. Davidson, F. Meneau, P. Levitz, L.J. Michot, Rheo-SAXS investigation of shear-thinning

behaviour of very anisometric repulsive disc-like clay suspensions, Journal of physics. Condensed matter an Institute of Physics journal 23 (2011) 194112.

- [49] J.D.F. Ramsay, S.R. Daish, C.J. Wright, Structure and stability of concentrated boehmite sols, Faraday Discuss. Chem. Soc. 65 (1978) 65.
- [50] A.-M. Philippe, Propriétés sous écoulement des suspensions colloïdales de particules non-sphériques: Cas des argiles naturelles. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2013.
- [51] A.M. Philippe, C. Baravian, V. Bezuglyy, J.R. Angilella, F. Meneau, I. Bihannic, L.J. Michot, Rheological study of two-dimensional very anisometric colloidal particle suspensions: from shear-induced orientation to viscous dissipation, Langmuir 29 (2013) 5315–5324.
- [52] P. Coussot, Rhéophysique: La matière dans tous ses états, EDP sciences, 2012.
- [53] ten Brinke, Annemieke J. W., L. Bailey, Lekkerkerker, Henk N. W., G.C. Maitland, Rheology modification in mixed shape colloidal dispersions. Part I: pure components, Soft Matter 3 (2007) 1145.
- [54] D. Kleshchanok, V. Meester, C.E. Pompe, J. Hilhorst, Lekkerkerker, Henk N W, Effects of added silica nanoparticles on hectorite gels, The journal of physical chemistry. B 116 (2012) 9532–9539.
- [55] A. Einstein, Zur Theorie der Brownschen Bewegung, Annalen der Physik 14 (1906) 248–258.
- [56] G.K. Batchelor, The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles, Journal of Fluid Mechanics 83 (1977) 97–117.
- [57] D. Quemada, Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle, Rheol Acta 16 (1977) 82–94.
- [58] I.M. Krieger, T.J. Dougherty, A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres, Transactions of The Society of Rheology 3 (1959) 137–152.
- [59] M.-L. Rami, Étude de la stabilité de dispersions colloïdales de zircone yttriée pour la fabrication de céramiques à grains fins. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [60] M. Khalil, Suspensions colloïdales concentrées sous écoulement: L'importance des contacts. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2010.
- [61] K. Strenge, U. Bollmann, A rheological investigation of peptized boehmite suspensions, Colloids and Surfaces 57 (1991) 139–148.
- [62] F. Iskandar, L. Gradon, K. Okuyama, Control of the morphology of nanostructured particles prepared by the spray drying of a nanoparticle sol, Journal of Colloid and Interface Science 265 (2003) 296–303.
- [63] G. Bertrand, P. Roy, C. Filiatre, C. Coddet, Spray-dried ceramic powders: A quantitative correlation between slurry characteristics and shapes of the granules, Chemical Engineering Science 60 (2005) 95–102.
- [64] C. Hypolite, Sechage par atomisation applique à la fabrication de catalyseurs. Thèse de doctorat, Université de Paris VI, 1991.
- [65] W.S. Cheow, S. Li, K. Hadinoto, Spray drying formulation of hollow spherical aggregates of silica nanoparticles by experimental design, Chemical Engineering Research and Design 88 (2010) 673–685.

- [66] D. Sen, S. Mazumder, J.S. Melo, A. Khan, S. Bhattyacharya, S.F. D'Souza, Evaporation driven self-assembly of a colloidal dispersion during spray drying: volume fraction dependent morphological transition, Langmuir 25 (2009) 6690–6695.
- [67] J. Bahadur, D. Sen, S. Mazumder, B. Paul, A. Khan, G. Ghosh, Evaporation-induced self assembly of nanoparticles in non-buckling regime: volume fraction dependent packing, Journal of Colloid and Interface Science 351 (2010) 357–364.
- [68] J. Bahadur, D. Sen, S. Mazumder, S. Bhattacharya, H. Frielinghaus, G. Goerigk, Origin of buckling phenomenon during drying of micrometer-sized colloidal droplets, Langmuir 27 (2011) 8404–8414.
- [69] J. Bahadur, D. Sen, S. Mazumder, B. Paul, H. Bhatt, S.G. Singh, Control of buckling in colloidal droplets during evaporation-induced assembly of nanoparticles, Langmuir 28 (2012) 1914–1923.
- [70] D. Sen, J.S. Melo, J. Bahadur, S. Mazumder, S. Bhattacharya, G. Ghosh, D. Dutta, S.F. D'Souza, Buckling-driven morphological transformation of droplets of a mixed colloidal suspension during evaporation-induced self-assembly by spray drying, Eur. Phys. J. E 31 (2010) 393–402.
- [71] C. Sadek, H. Tabuteau, P. Schuck, Y. Fallourd, N. Pradeau, C. Le Floch-Fouéré, R. Jeantet, Shape, shell, and vacuole formation during the drying of a single concentrated whey protein droplet, Langmuir 29 (2013) 15606–15613.
- [72] N. Tsapis, E.R. Dufresne, S.S. Sinha, C.S. Riera, J.W. Hutchinson, L. Mahadevan, D.A. Weitz, Onset of buckling in drying droplets of colloidal suspensions, Physical review letters 94 (2005) 018302.
- [73] D. Sen, J. Bahadur, S. Mazumder, G. Verma, P.A. Hassan, S. Bhattacharya, K. Vijai, P. Doshi, Nanocomposite silicasurfactant microcapsules by evaporation induced self assembly: tuning the morphological buckling by modifying viscosity and surface charge, Soft Matter 8 (2012) 1955–1963.
- [74] F. Boulogne, F. Giorgiutti-Dauphiné, L. Pauchard, The buckling and invagination process during consolidation of colloidal droplets, Soft Matter 9 (2013) 750–757.
- [75] L. Pauchard, Y. Couder, Invagination during the collapse of an inhomogeneous spheroidal shell, Europhys. Lett. 66 (2004) 667–673.
- [76] É. Lintingre, G. Ducouret, F. Lequeux, L. Olanier, T. Périé, L. Talini, Controlling the buckling instability of drying droplets of suspensions through colloidal interactions, Soft Matter 11 (2015) 3660–3665.
- [77] R. Vehring, W.R. Foss, D. Lechuga-Ballesteros, Particle formation in spray drying, Journal of Aerosol Science 38 (2007) 728–746.
- [78] D. Sen, O. Spalla, O. Taché, P. Haltebourg, A. Thill, Slow drying of a spray of nanoparticles dispersion. In situ SAXS investigation, Langmuir 23 (2007) 4296–4302.
- [79] P. Biswas, D. Sen, S. Mazumder, Basak, C. B., P. Doshi, Temperature Mediated Morphological Transition during Drying of Spray Colloidal Droplets, Langmuir 32 (2016) 2464–2473.
- [80] J.A. Duffie, W.R. Jr. Marshall, Factors influencing the properties of spray-dried materials, Chemical Engineering Progress (1953) 480–486.

- [81] D. Sen, J. Bahadur, S. Mazumder, G. Santoro, S. Yu, S.V. Roth, Probing evaporation induced assembly across a drying colloidal droplet using in situ small-angle X-ray scattering at the synchrotron source, Soft Matter 10 (2014) 1621–1627.
- [82] F. Carle, D. Brutin, How surface functional groups influence fracturation in nanofluid droplet dry-outs, Langmuir 29 (2013) 9962–9966.
- [83] J.S. Park, K.D. Kihm, H. Kim, G. Lim, S. Cheon, J.S. Lee, Wetting and evaporative aggregation of nanofluid droplets on CVD-synthesized hydrophobic graphene surfaces, Langmuir 30 (2014) 8268–8275.
- [84] S. Basu, L. Bansal, A. Miglani, Towards universal buckling dynamics in nanocolloidal sessile droplets: the effect of hydrophilic to superhydrophobic substrates and evaporation modes, Soft Matter (2016).
- [85] R.G Picknett, R Bexon, The evaporation of sessile or pendant drops in still air, Journal of Colloid and Interface Science 61 (1977) 336–350.
- [86] A.G. Marín, H. Gelderblom, A. Susarrey-Arce, A. van Houselt, L. Lefferts, Gardeniers, Johannes G E, D. Lohse, J.H. Snoeijer, Building microscopic soccer balls with evaporating colloidal fakir drops, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 109 (2012) 16455–16458.
- [87] N. Tsapis, D. Bennett, B. Jackson, D.A. Weitz, Edwards, D. A., Trojan particles: Large porous carriers of nanoparticles for drug delivery, Proceedings of the National Academy of Sciences 99 (2002) 12001–12005.
- [88] L. Pauchard and C. Allain, Buckling instability induced by polymer solution drying, EPL 62 (2003) 897.
- [89] N.I. Lebovka, V.A. Gigiberiya, O.S. Lytvyn, Y. Tarasevich, I.V. Vodolazskaya, O.P. Bondarenko, Drying of sessile droplets of laponite-based aqueous nanofluids, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 462 (2014) 52–63.
- [90] E.L. Talbot, L. Yang, A. Berson, C.D. Bain, Control of the particle distribution in inkjet printing through an evaporation-driven sol-gel transition, ACS applied materials & interfaces 6 (2014) 9572–9583.
- [91] V.R. Dugyala, M.G. Basavaraj, Evaporation of sessile drops containing colloidal rods: coffee-ring and order-disorder transition, The journal of physical chemistry. B 119 (2015) 3860–3867.
- [92] Y. Zhao, G. Cavallaro, Y. Lvov, Orientation of charged clay nanotubes in evaporating droplet meniscus, Journal of Colloid and Interface Science 440 (2015) 68–77.
- [93] D. Sen, A. Khan, J. Bahadur, S. Mazumder, B.K. Sapra, Use of small-angle neutron scattering to investigate modifications of internal structure in self-assembled grains of nanoparticles synthesized by spray drying, Journal of Colloid and Interface Science 347 (2010) 25–30.
- [94] S. Cottrino, Y. Jorand, J. Adrien, C. Olagnon, Spray-drying of highly concentrated nano alumina dispersions, Powder Technology 237 (2013) 586–593.
- [95] G. Bertrand, C. Filiatre, H. Mahdjoub, A. Foissy, C. Coddet, Influence of slurry characteristics on the morphology of spray-dried alumina powders, Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 263–271.
- [96] C. Filiatre, G. Bertrand, C. Coddet, A. Foissy, Alumina slurry formulation intender for spray-dried powder production, Polym. Int. 52 (2003) 586–589.

- [97] H. Takahashi, N. Shinohara, M. Okumiya, K. Uematsu, T. JunIchiro, Y. Iwamoto, H. Kamiya, Influence of Slurry Flocculation on the Character and Compaction of Spray-Dried Silicon Nitride Granules, Journal of the American Ceramic Society 78 (1995) 903– 908.
- [98] S. Lyonnard, J.R. Bartlett, E. Sizgek, K.S. Finnie, T. Zemb, J.L. Woolfrey, Role of Interparticle Potential in Controlling the Morphology of Spray-Dried Powders from Aqueous Nanoparticle Sols, Langmuir 18 (2002) 10386–10397.
- [99] M.P.B. van Bruggen, H.N.W. Lekkerkerker, Metastability and Multistability: Gelation and Liquid Crystal Formation in Suspensions of Colloidal Rods [†], Langmuir 18 (2002) 7141–7145.
- [100] F. Mange, D. Fauchadour, L. Barré, L. Normand, L. Rouleau, A microstructural investigation of nanostructured boehmite films prepared by the sol–gel route, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 155 (1999) 199–210.
- [101] B.J. Berne and R. Pecora, Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics, Courier corporation 1976.
- [102] R. Pecora, Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy, Plenum press, 1985.
- [103] J. Briant, Phénomènes d'interface. Agents de surface: principes et modes d'action, Technip, 1989.
- [104] P. Flauder, Etude de l'interface oxyde-solution par relaxométrie RMN: Application à la synthèse de nanoparticules catalytiques. Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 2007.
- [105] T. Nicolai, S. Cocard, Light Scattering Study of the Dispersion of Laponite, Langmuir 16 (2000) 8189–8193.
- [106] A. Guinier, Dispositif permettant d'obtenir des diagrammes de diffraction de poudres cristallines tres intenses avec un rayonnement monochromatique, Compt Rend Hebd Seances Acad Sciences 204 (1937) 1115–1116.
- [107] O. Glatter, O. Kratky, Small angle X ray scattering, London, 1982.
- [108] O. Spalla, General theorems in small-angle scattering: Neutrons, X-Rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter, North Holland, 2002.
- [109] D. Espinat, Application des techniques de diffusion de la lumière des rayons X et des neutrons à l'étude des systèmes colloïdaux. Première partie: Présentation théorique des trois techniques, Rev. Inst. Fr. Pét. 45 (1990) 775–820.
- [110] S. Lyonnard, O. Spalla, F. Testard, F. Né, O. Taché, L.I.O.N.S. Small Angle X-Rays Scattering: What is measured in a Small Angle X-ray Scattering (SAXS) ?, available at http://iramis.cea.fr/scm.ORIG/lions/techniques/saxs/.
- [111] D. Moussa Ragueh, Filtration de silices précipitées: mise en évidence des relations entre propriétés macroscopiques et échelles locales caractéristiques dans les dépôts. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2011.
- [112] C. Colliex, La microscopie électronique, Presses universitaires de France, Paris, 1998.
- [113] Y. Pan, F. Zhang, K. Wu, Z. Lu, Y. Chen, Y. Zhou, Y. Tang, T. Lu, Carbon supported Palladium–Iron nanoparticles with uniform alloy structure as methanol-tolerant

electrocatalyst for oxygen reduction reaction, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 2993–3000.

- [114] A.M. Vossepoel, A.W.M. Smeulders, Vector code probability and metrication error in the representation of straight lines of finite length, Computer Graphics and Image Processing 20 (1982) 347–364.
- [115] R. J.-M. Pellenq, P. E. Levitz, Capillary condensation in a disordered mesoporous medium: a grand canonical Monte Carlo study, Molecular Physics 100 (2002) 2059– 2077.
- [116] S. Brisard and R.S. Chae and I. Bihannic and L. Michot and P. Guttmann and J. Thieme and G. Schneider and P.J.M. Monteiro and P. Levitz, Letter. Morphological quantification of hierarchical geomaterials by X-ray nano-CT bridges the gap from nano to micro length scales, American Mineralogist 97 (2012) 480--483.
- [117] S. Bae, R. Taylor, D. Shapiro, P. Denes, J. Joseph, R. Celestre, S. Marchesini, H. Padmore, T. Tyliszczak, T. Warwick, D. Kilcoyne, P. Levitz, M Monteiro, Paulo J., Soft X-ray Ptychographic Imaging and Morphological Quantification of Calcium Silicate Hydrates (C–S–H), Journal of the American Ceramic Society 98 (2015) 4090–4095.
- [118] H. Friederich, E.P. de Jongh, A.J. Verkleij, K.P. de Jong, Electron Tomography for Heterogeneous Catalysts and Related Nanostructured Materials, Chemical Reviews 109 (2009) 1613–1629.
- [119] C. Bonnet-Gonnet, Dégonflement et regonflement osmotiques de dispersions de latex. Thèse de doctorat, Université de Paris VI, 1993.
- [120] J.-C.P. Gabriel, C. Sanchez, P. Davidson, Observation of Nematic Liquid-Crystal Textures in Aqueous Gels of Smectite Clays, J. Phys. Chem. 100 (1996) 11139–11143.
- [121] P. Levitz and E. Lecolier and A. Mourchid and A. Delville and S. Lyonnard, Liquidsolid transition of Laponite suspensions at very low ionic strength: Long-range electrostatic stabilisation of anisotropic colloids, EPL 49 (2000) 672.
- [122] A. Mourchid, A. Delville, P. Levitz, Sol-gel transition of colloidal suspensions of anisotropic particles of laponite, Faraday Discuss. Chem. Soc. (Faraday Discussions 101 (1995) 275–285.
- [123] A.S. Robbes, F. Cousin, G. Mériguet, Osmotic stress on concentrated colloidal suspensions: a path towards equilibrium?, Brazilian Journal of Physics 39 156–162.
- [124] D. Panias, A. Krestou, Effect of synthesis parameters on precipitation of nanocrystalline boehmite from aluminate solutions, Powder Technology 175 (2007) 163– 173.
- [125] R. Buscall, Effect of long-range repulsive forces on the viscosity of concentrated latices: comparison of experimental data with an effective hard-sphere model, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 87 (1991) 1365–1370.
- [126] D. Quemada, Energy of interaction in colloids and its implications in rheological modeling, Advances in Colloid and Interface Science 98 (2002) 51–85.
- [127] C. Allain, M. Cloitre, B. Lacoste, I. Marsone, Viscosity renormalization in colloidal suspensions, J. Chem. Phys. 100 (1994) 4537.
- [128] Q.D. Nguyen, T. Akroyd, D.C. De Kee, L. Zhu, Yield stress measurements in suspensions: an inter-laboratory study, Korea-Aust. Rheol. J. 18 (2006) 15–24.

- [129] A. Mourchid, E. Lécolier, H. van Damme, P. Levitz, On Viscoelastic, Birefringent, and Swelling Properties of Laponite Clay Suspensions: Revisited Phase Diagram, Langmuir 14 (1998) 4718–4723.
- [130] E.-N. Paineau, Transitions de phases dans les argiles: Influence de la minéralogie et de la morphologie comportement sous écoulement et sous champs. Thèse de doctorat, INPL, 2011.
- [131] F. Saint-Michel, F. Pignon, A. Magnin, Fractal behavior and scaling law of hydrophobic silica in polyol, Journal of Colloid and Interface Science 267 (2003) 314– 319.
- [132] I.C. Callaghan and R.H. Ottewill, Interparticle forces in montmorillonite gels, Faraday Discuss. Chem. Soc. 57 (1974) 110–118.
- [133] E. Wigner, Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals, Transactions of the Faraday Society 34 (1938) 678–685.
- [134] P. Pieransky, Colloïdal cristals, Contemporary Physics 24 (1983) 25–73.
- [135] A. Chougnet, Composites ciment/polymère rhéologie, hydratation. Thèse de doctorat, Université de Bretagne Occidentale, 2006.
- [136] J.D.F Ramsay, Colloidal properties of synthetic hectorite clay dispersions, Journal of Colloid and Interface Science 109 (1986) 441–447.
- [137] D.M. Ragueh, M. Meireles, B. Cabane, J. Gummel, Filtration of precipitated silica aggregates: Length scales, percolation threshold and yielding behaviour, Separation and Purification Technology 156 (2015) 2–11.
- [138] M. Mitov, Les cristaux liquides, Presses universitaires de France, 2000.
- [139] J.D.F. Ramsay, P. Lindner, Small-angle neutron scattering investigations of the structure of thixotropic dispersions of smectite clay colloids, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 89 (1993) 4207–4214.
- [140] A. Mourchid, A. Delville, J. Lambard, E. LeColier, P. Levitz, Phase Diagram of Colloidal Dispersions of Anisotropic Charged Particles: Equilibrium Properties, Structure, and Rheology of Laponite Suspensions, Langmuir 11 (1995) 1942–1950.
- [141] E. Lécolier, Suspensions aqueuses de particules colloidales anisotropes et chargees: Structure et dynamique. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 1998.
- [142] M. Morvan, Macrostructure des systemes smectites-eau. Influence de polyelectrolytes anioniques sur l'organisation de suspensions de montmorillonite. Thèse de doctorat, Université de Paris VI, 1993.
- [143] L. Onsager, The effects of shape on the interaction of colloidal particles, Annals of the New York Academy of Sciences 51 (1949) 627–659.
- [144] R. Eppenga, D. Frenkel, Monte Carlo study of the isotropic and nematic phases of infinitely thin hard platelets, Molecular Physics 52 (1984) 1303–1334.
- [145] P.A. Forsyth, S. Marčelia, D.J. Mitchell, B.W. Ninham, Ordering in colloidal systems, Advances in Colloid and Interface Science 9 (1978) 37–60.
- [146] R.A. Kimel, J.H. Adair, Aqueous Degradation and Chemical Passivation of Yttria-Tetragonally-Stabilized Zirconia at 25°C, Journal of the American Ceramic Society 85 (2002) 1403–1408.

- [147] Kongfa Chen, Zhe Lü, Na Ai, Xiqiang Huang, Yaohui Zhang, Xianshuang Xin, Ruibin Zhu, Wenhui Su, Development of yttria-stabilized zirconia thin films via slurry spin coating for intermediate-to-low temperature solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources 160 (2006) 436–438.
- [148] F. Pignon, G. Belina, T. Narayanan, X. Paubel, A. Magnin, G. Gesan-Guiziou, Structure and rheological behavior of casein micelle suspensions during ultrafiltration process, JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 121 (2004) 8138–8146.
- [149] L.J. Michot, I. Bihannic, S. Maddi, S.S. Funari, C. Baravian, P. Levitz, P. Davidson, Liquid-crystalline aqueous clay suspensions, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 103 (2006) 16101–16104.
- [150] C. Martin, F. Pignon, A. Magnin, M. Meireles, V. Lelievre, P. Lindner, B. Cabane, Osmotic compression and expansion of highly ordered clay dispersions, Langmuir 22 (2006) 4065–4075.
- [151] J.D.F. Ramsay, S.W. Swanton, J. Bunce, Swelling and dispersion of smectite clay colloids: determination of structure by neutron diffraction and small-angle neutron scattering, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 86 (1990) 3919–3926.
- [152] X.J. Cao, H.Z. Cummins, J.F. Morris, Structural and rheological evolution of silica nanoparticle gels, Soft Matter 6 (2010) 5425.
- [153] A. Mohraz, M.J. Solomon, Gelation and internal dynamics of colloidal rod aggregates, Journal of Colloid and Interface Science 300 (2006) 155–162.
- [154] T. Baldacchini, J.E. Carey, M. Zhou, E. Mazur, Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser, Langmuir 22 (2006) 4917– 4919.
- [155] D. Quéré, Non-sticking drops, Rep. Prog. Phys. 68 (2005) 2495–2532.
- [156] S. Wang, L. Jiang, Definition of Superhydrophobic States, Adv. Mater. 19 (2007) 3423–3424.
- [157] M. Callies Reyssat, Splendeur et misère de l'effet lotus. Thèse de doctorat, Université de Paris VI, 2007.
- [158] M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces, Langmuir 16 (2000) 5754–5760.
- [159] N.J. Shirtcliffe, G. McHale, M.I. Newton, C.C. Perry, Intrinsically Superhydrophobic Organosilica Sol–Gel Foams, Langmuir 19 (2003) 5626–5631.
- [160] D.O.H. Teare, C.G. Spanos, P. Ridley, E.J. Kinmond, V. Roucoules, J.P.S. Badyal, S.A. Brewer, S. Coulson, C. Willis, Pulsed Plasma Deposition of Super-Hydrophobic Nanospheres, Chem. Mater. 14 (2002) 4566–4571.
- [161] L. Wang, J. Yang, Y. Zhu, Z. Li, T. Sheng, Y.M. Hu, D.-Q. Yang, A study of the mechanical and chemical durability of Ultra-Ever Dry Superhydrophobic coating on low carbon steel surface, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 497 (2016) 16–27.
- [162] D. Paganin, S.C. Mayo, T.E. Guereyev, P.R. Miller, S.W. Wilkins, Simultaneous phase and amplitude extraction from a single defocused image of a homogeneous object, Journal of Microscopy 206 (2002) 33–40.

- [163] V. Soulié, Sessile Droplets of Salt Solutions on Inert and Metallic Surfaces: Influence of Salt Concentration Gradients on Evaporation and Corrosion Behaviour, Université de Montpellier, 2015.
- [164] L. Pauchard, F. Parisse, C. Allain, Influence of salt content on crack patterns formed through colloidal suspension desiccation, Phys. Rev. E 59 (1999) 3737–3740.
- [165] J.M. Stauber, S.K. Wilson, B.R. Duffy, K. Sefiane, Evaporation of droplets on strongly hydrophobic substrates, Langmuir 31 (2015) 3653–3660.
- [166] R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten, Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, Nature 389 (1997) 827–829.
- [167] D. Brutin, Influence of relative humidity and nano-particle concentration on pattern formation and evaporation rate of pinned drying drops of nanofluids, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 429 (2013) 112–120.
Gallois Charlotte - Thèse de doctorat - 2016

Nomenclature

А	Allongement d'une particule
A_i	Facteur lié à la contribution en intensité diffusée des particules de la population i
a	Paramètre de maille cristallographique
Bo	Nombre de Bond
B ₂	Deuxième coefficient du viriel
B ₃	Troisième coefficient du viriel
b	Paramètre de maille cristallographique
с	Paramètre de maille cristallographique
C_i	Concentration en électrolyte i
D	Coefficient de diffusion
D_1	Coefficient de diffusion transversal
D_2	Coefficient de diffusion longitudinal
\overline{D}	Coefficient de diffusion moyenné dans l'espace
Da	Dimension d'une arrête de la face basale d'une cristallite élémentaire
D _b	Dimension d'une arrête perpendiculaire à la face basale d'une cristallite élémentaire : épaisseur de la cristallite
D _c	Dimension d'une arrête de la face basale d'une cristallite élémentaire
D _d	Dimension d'une arrête de la face basale d'une cristallite élémentaire
d^{f}	Dimension fractale
d_h	Diamètre hydrodynamique d'une particule
d_p	Diamètre de la particule
$\overline{d_p}$	Diamètre moyen de particules
ds	Dimension sondée dans le réel
$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q)$	Section efficace différentielle en fonction de q
E ₀	Energie d'un électron au repos
e	Epaisseur de l'échantillon
e _{max}	Epaisseur maximal de l'échantillon
e _p	Epaisseur d'une particule
F _c	Tension interfaciale
G'	Module de conservation (ou élastique)

G''	Module de perte (ou visqueux)
G_2	Fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée
g ₁	Fonction d'autocorrélation normalisée du champ électrique
Н	Constante de Hamaker
H_{g}	Hauteur d'une goutte
\widetilde{H}	Hauteur normée d'une goutte
h	Constante de Planck
Ι	Force ionique
I_{min}	Force ionique minimale atteinte
I(q)	Intensité diffusée
I _{abs} (q)	Intensité absolue (cm ⁻¹)
$I_n(q)$	Intensité normée (cm ³)
I_0	Intensité incidente
I(t)	Intensité de la lumière diffusée au temps t
$I(t+\Delta t)$	Intensité diffusée à l'intervalle de temps Δt
ID	Indice de dispersibilité
Jp	Signal image des particules
\boldsymbol{J}_{p+m}	Signal image de l'échantillon sur la membrane
\mathbf{J}_{m}	Signal image de la membrane
j	Indice d'écoulement
Κ	Constante du plateau de Porod
\vec{K}	Vecteur de l'onde diffusée
$\overrightarrow{K_0}$	Vecteur de l'onde incidente
k _B	Constante de Boltzmann
$\mathbf{k}_{\mathbf{x}}$	Composante en x du vecteur d'onde 2D
$\mathbf{k}_{\mathbf{y}}$	Composante en y du vecteur d'onde 2D
kz	Composante en z (perpendiculaire au plan d'observation) du vecteur d'onde
L _c	Longueur capillaire
$L_{g\acute{e}o}$	Longueur géodésique : longueur la plus longue d'une particule convexe
l_c	Longueur de corrélation entre les particules

m_0	Masse d'un électron au repos
$m^{10}_{4000}(Al_2O_3)$	Masse en boehmite (exprimée en équivalent Al_2O_3) présente dans le surnageant obtenu par centrifugation à 4000 g pendant 10 minutes
$m_i(Al_2O_3)$	Masse de boehmite initialement présente dans cette suspension (exprimée en équivalent Al_2O_3)
Ν	Densité particulaire
N_{I}	Densité particulaire dans la phase isotrope
N_N	Densité particulaire dans la phase nématique
n	Indice de réfraction d'un milieu
P(q)	Facteur de forme des particules (SAXS)
Pe _{rhéo}	Nombre de Péclet adapté à la rhéologie (nombre adimensionnel)
Pe _{séch}	Nombre de Péclet adapté au séchage (nombre adimensionnel)
Pe ^{atom}	Nombre de Péclet relatif au séchage de goutte par atomisation
Pe ^{support}	Nombre de Péclet relatif au séchage de goutte déposée sur un support
$P_q(k_x, k_y)$	Spectre de puissance du logarithme de la transformée de la projection 2D de TXM
Q	Invariant
q	Norme du vecteur d'onde
ā	Vecteur d'onde
9	
q_{max}	Vecteur d'onde maximal
q _{max} q _{min}	Vecteur d'onde maximal Vecteur d'onde minimal
q_{max} q_{min} $RA = L_{géo}/e$	Vecteur d'onde maximal Vecteur d'onde minimal Rapport d'anisotropie d'une particule
q_{max} q_{min} $RA = L_{géo}/e$ R_g	Vecteur d'onde maximal Vecteur d'onde minimal Rapport d'anisotropie d'une particule Rayon d'une goutte
q_{max} q_{min} $RA = L_{géo}/e$ R_g R_{gyr}	Vecteur d'onde maximal Vecteur d'onde minimal Rapport d'anisotropie d'une particule Rayon d'une goutte Rayon de giration des particules moyenné en Z
q_{max} q_{min} $RA = L_{géo}/e$ R_{g} R_{gyr} R_{max}	Vecteur d'onde maximal Vecteur d'onde minimal Rapport d'anisotropie d'une particule Rayon d'une goutte Rayon de giration des particules moyenné en Z Rayon maximal d'une particule à partir de son centre d'inertie
q_{max} q_{min} $RA = L_{géo}/e$ R_{g} R_{gyr} R_{max} R_{min}	Vecteur d'onde maximal Vecteur d'onde minimal Rapport d'anisotropie d'une particule Rayon d'une goutte Rayon de giration des particules moyenné en Z Rayon maximal d'une particule à partir de son centre d'inertie Rayon minimal d'une particule à partir de son centre d'inertie
q_{max} q_{min} $RA = L_{g\acute{e}o}/e$ R_{g} R_{gyr} R_{max} R_{min} R_{moy}	Vecteur d'onde maximal Vecteur d'onde minimal Rapport d'anisotropie d'une particule Rayon d'une goutte Rayon de giration des particules moyenné en Z Rayon maximal d'une particule à partir de son centre d'inertie Rayon minimal d'une particule à partir de son centre d'inertie Moyenne de tous les rayons d'une particule à partir de son centre d'inertie
q_{max} q_{min} $RA = L_{géo}/e$ R_g R_{gyr} R_{max} R_{min} R_{moy} R^{eff}	Vecteur d'onde maximal Vecteur d'onde minimal Rapport d'anisotropie d'une particule Rayon d'une goutte Rayon de giration des particules moyenné en Z Rayon maximal d'une particule à partir de son centre d'inertie Rayon minimal d'une particule à partir de son centre d'inertie Moyenne de tous les rayons d'une particule à partir de son centre d'inertie Rayon effectif d'une particule habillée de sa double couche ionique
q_{max} q_{min} $RA = L_{géo}/e$ R_g R_{gyr} R_{max} R_{min} R_{moy} R^{eff} r	Vecteur d'onde maximal Vecteur d'onde minimal Rapport d'anisotropie d'une particule Rayon d'une goutte Rayon de giration des particules moyenné en Z Rayon maximal d'une particule à partir de son centre d'inertie Rayon minimal d'une particule à partir de son centre d'inertie Rayon minimal d'une particule à partir de son centre d'inertie Rayon effectif d'une particule habillée de sa double couche ionique Distance interparticulaire
q_{max} q_{min} $RA = L_{géo}/e$ R_g R_{gyr} R_{max} R_{min} R_{moy} R^{eff} r r^*	Vecteur d'onde maximal Vecteur d'onde minimal Rapport d'anisotropie d'une particule Rayon d'une goutte Rayon de giration des particules moyenné en Z Rayon maximal d'une particule à partir de son centre d'inertie Rayon minimal d'une particule à partir de son centre d'inertie Rayon minimal d'une particule à partir de son centre d'inertie Rayon effectif d'une particule habillée de sa double couche ionique Distance interparticulaire
q_{max} q_{min} $RA = L_{géo}/e$ R_{g} R_{gyr} R_{max} R_{min} R_{moy} R^{eff} r r^{*} $ra = L_{géo}/2R_{min}$	 Vecteur d'onde maximal Vecteur d'onde minimal Rapport d'anisotropie d'une particule Rayon d'une goutte Rayon de giration des particules moyenné en Z Rayon maximal d'une particule à partir de son centre d'inertie Rayon minimal d'une particule à partir de son centre d'inertie Rayon effectif d'une particule habillée de sa double couche ionique Distance interparticulaire moyenne Rapport d'aspect

273

$S_{\text{spé}}$	Surface spécifique des particules
Т	Température
Т	Temps
U	Tension d'accélération
V	Potentiel d'interaction
V _{VdW}	Potentiel d'interaction de Van der Waals
V _{DLV}	Potentiel d'interaction DLVO
\widetilde{V}	Volume normé d'une goutte
V_g	Volume d'une goutte
\mathbf{V}_{p}	Volume d'une particule
V ^{eff}	Volume effectif d'une particule habillée de sa double couche ionqiue
(x, y)	Plan d'observation
Z	Axe optique
Ze	Charge élémentaire
\mathbf{z}_{i}	Charge de l'électrolyte i
Zp	Charge de la particule

Lettres grecques

- α Valeur de la ligne de base de la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée
- β Facteur de corrélation
- γ Défomation
- γ_c Déformation critique
- $\dot{\gamma}$ Vitesse de cisaillement
- δ Différence d'indices de réfraction par rapport au vide
- Δρ Différence de longueur de diffusion
- ε Permittivité diélectrique du milieu
- ϵ_0 Permittivité diélectrique du vide
- ζ Potentiel zéta
- η Viscosité du milieu
- η_f Viscosité de la phase continue

- η_r Viscosité relative
- [η] Viscosité intrinsèque
- θ Angle de diffusion
- K Coefficient de consistance
- κ^{-1} Longueur de Debye
- λ Longueur d'onde
- $\lambda_{CuK\alpha}$ Longueur d'onde monochromatique de l'anticathode de cuivre dans le vide
- λ_{e^-} Longueur d'onde des électrons dans le vide (selon la tension d'accélération)
- λ_0 Longueur d'onde dans le vide
- μ Coefficient d'atténuation
- μ_m Coefficient d'extinction de la membrane
- μ_p Coefficient d'extinction des particules
- Π Pression osmotique
- ρ Fraction volumique
- σ Contrainte (rhéologie)
- σ_c Contrainte critique (rhéologie)
- σ_s Contrainte seuil
- σ_0 Amplitude maximale d'une contrainte oscillante
- τ_{diff} Temps de diffusion
- $\tau_{s\acute{e}ch}$ Temps de séchage
- $\Phi(\theta)$ Flux diffusé dans la direction de θ
- Φ_t Flux transmis
- φ Fraction volumique
- ϕ_m Fraction massique
- ϕ_0 Fraction volumique initiale
- φ Quantité de phase
- ω Fréquence radiale

Table des illustrations

Figure 1 : Schéma de production des supports en alumine pour les catalyseurs d'hydrotraitement
Figure 2 : Photographies de gels de boehmite séchés : à gauche sans acide, à droite avec ajout d'acide (département Génie des Matériaux Divisés – IFPEN Solaize)
Figure 3 : Structure cristallographique de la boehmite d'après Lock et al. [5]. Les atomes en rouges, bleus et gris correspondent respectivement à l'oxygène, l'aluminium et l'hydrogène. La maille élémentaire de la boehmite est représentée en jaune
Figure 4 : Images MET d'aiguilles de boehmite [11]9
Figure 5 : Cliché MET d'une suspension de boehmite congelée à haute pression et cryofracturée [13]
Figure 6 : Modèle morphologique d'une cristallite de boehmite. Da, Db, Dc et Dd constituent les arêtes de la cristallite [14,15]
Figure 7 : Représentation d'une particule chargée en suspension et évolution du potentiel en fonction de la distance à la particule [21]
Figure 8 : Evolution du potentiel d'interactions interparticulaires DLVO en fonction de la distance [19]
Figure 9 : Cristaux colloïdaux de particules de PMMA [24]17
Figure 10 : Représentation des particules considérées pour la détermination de la fraction volumique effective
Figure 11 : Diagramme de phase de suspensions de beidellite, pour une taille de particule donnée, présentant cinq domaines, suspension floculée, IL = liquide isotrope, B = liquide biphasique, NL = liquide nématique et G = gel [34]
Figure 12 : Rhéogrammes, en échelle linéaire de contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement, représentant les différents comportements observés pour des suspensions colloïdales
Figure 13 : Allure de la courbe d'écoulement apparente d'une suspension répulsive sous l'application d'une contrainte montante puis descendante (sens des flèches) ; (inspiré de [52])
Figure 14 : Allure de la courbe d'écoulement apparente d'un système attractif sous l'application d'une contrainte montante puis descendante (sens des flèches) ; (inspiré de [52])
Figure 15 : Graphe représentant la divergence de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique (ici basé sur le modèle de Krieger-Dougherty
Figure 16 : Sécheur par atomisation du hall pilote GMD-(IFPEN-Lyon)

Figure 20 : Modèle morphologique d'une cristallite de boehmite. Da, Db, Dc et Dd constituen	t
les arêtes de la cristallite. La face (010) est la surface basale, les autres faces constituent les	
surfaces latérales [14,15]4	8

Figure 24 : Récapitulatif des résultats de caractérisation d'une suspension d'atomisation de la boehmite B7, dont l'aspect, le pH et la fraction volumique des suspensions, la concentration en aluminium [A1] pour la suspension mère et qui est identique pour les suspensions centrifugées ainsi que les diamètres hydrodynamiques des particules obtenus en DLS et l'indice de dispersibilité ID du surnageant 1
Figure 25 : Evolution de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de la hauteur du tube après 3 semaines pour une suspension d'atomisation centrifugée à 4000 g
Figure 26 : Récapitulatif des résultats de caractérisation du protocole à 128 g \cdot L ⁻¹ de boehmite et 10 g.L ⁻¹ d'acide nitrique
Figure 27 : Récapitulatif des résultats de caractérisation du protocole à 128 g \cdot L ⁻¹ de boehmite et 20 g.L ⁻¹ d'acide nitrique
Figure 28 : Courbe représentant l'évolution de la concentration en aluminium au cours du temps
Figure 29 : Récapitulatif des caractérisations du protocole de peptisation de la Pural SB3 60
Figure 30 : Echelle des tailles de la matière sondées
Figure 31 : Schéma de principe de la DLS
Figure 32 : Photographie du montage DLS
Figure 33 : Histogramme en intensité de la dispersion des tailles de particules d'une suspension de boehmite B7centrifugée à 12000 g

Figure 35 : Histogramme des tailles a) obtenues à partir de la courbe d'autocorrélation maîtresse b) d'un échantillon de B7 filtrée à 0,2 µm
Figure 36 : Histogramme en intensité de la dispersion des tailles de particules de la boehmite B7
Figure 37 : Histogramme en nombre de la dispersion des tailles de particules de la boehmite B7
Figure 38 : Histogramme de l'intensité de la courbe maîtresse, a), avec le tableau des valeurs d'intensité et de taille de la courbe maîtresse, b), et le graphe du bruit résiduel, c)
Figure 39 : Histogramme des tailles a), courbe du bruit résiduel b) et courbe d'autocorrélation c) d'une acquisition unique d'une phase dispersible de B7
Figure 40 : Comparaison des contributions liées à la diode laser en bleu et des contributions théoriques liées à une population de particules de $d_h = 4$ nm en rouge71
Figure 41 : Représentation des coefficients de diffusion associés à des déplacements dans des directions particulières d'une particule anisotrope a), et du mouvement brownien de cette particule dans la « boîte d'observation »
Figure 42 : Histogramme en intensité de la dispersion des tailles de particules de la boehmite Pural SB3
Figure 43 : Histogramme en nombre de la dispersion des tailles d'une phase dispersible modèle de la boehmite Pural SB3
Figure 44 : Schéma de principe de diffusion des rayons X, avec $K0$ la direction du rayonnement incident, K la direction du rayonnement diffusé, et q le vecteur d'onde [109]76
Figure 45 : Exemple d'une suspension de particules particulières avec les dimensions rapportées aux particules correspondant aux trois domaines observables en SAXS [110] 77
Figure 46 : Graphe représentant l'évolution de l'intensité diffusée I(q) en fonction du vecteur de diffusion d'une suspension de boehmite B7 de fraction volumique $\phi = 0,1 \%$
Figure 47 : Représentation de Porod de l'intensité diffusée absolue d'une phase dispersible modèle de boehmite B7 de fraction volumique $\phi = 0,1$ %
Figure 48 : Graphe représentant l'évolution de l'intensité diffusée normée en fonction du vecteur de diffusion q d'une suspension de boehmite B7 de fraction volumique $\phi = 0,1 \%$ (SLS et SAXS)
Figure 49 : Graphe représentant l'évolution de l'intensité diffusée (I(q)) en fonction du vecteur de diffusion q d'une suspension de boehmite de Pural SB3 de fration volumique $\phi_{vol} = 0,1 \%$
Figure 50 : Représentation de Porod de l'intensité diffusée absolue d'une phase dispersible modèle de boehmite Pural SB3 de fraction volumique $\phi = 0,1$ %
Figure 51 ; Superposition des spectres de diffusion de suspensions aqueuses de Pural SB3 ; suspension de Morin avec les losanges vides [12] et suspension obtenue au cours de cette thèse avec les cercles noirs

Figure 52 : Comparaison de clichés MET de particules de boehmite B7 pour différentes tensions d'accélération obtenues avec différents microscopes : a) JEOL 2100F à 200 kV (échelle : 50 nm), b) Philips CM 120 à 120 kV, (échelle : 100 nm) c) CM 120 à 80 kV (échelle : 50 nm), d) CM 120 à 60 kV (échelle : 50 nm), e) FEI Nova Nano SEM 450 à 15 kV (échelle : 500 nm) et f) LVEM5 à 5 kV (échelle : 100 nm)
Figure 53 : Photographie MET d'une suspension de B7 diluée ($\phi \sim 10^{-3}$ %) préparée avec effluvage (échelle : 500 nm)
Figure 54 : Photographie MET d'une suspension de B7 diluée ($\phi \sim 10^{-3}$ %) préparée sans effluvage (échelle : 500 nm)
Figure 55 : Photographies MET d'une phase dispersible modèle de boehmite B7 ($\phi \sim 10^{-3}$ %), préparation de la grille sans effluvage et avec blottage (grandissement 200 kx)
Figure 56 : Photographies MET d'une phase dispersible modèle de la boehmite Pural SB3 ($\phi \sim 10^{-3}$ %), préparation de la grille avec effluvage et avec blottage (grandissements 77, 260 et 265 kx, de gauche à droite). Les barres d'échelle correspondent à 100 nm
Figure 57 : Schéma d'une particule avec ses dimensions d'intérêt, où c est le centre d'inertie de la particule, P son périmètre et S sa surface
Figure 58 : Histogramme des diamètres maximaux des particules de boehmite B7 discriminés par l'allongement des particules en fonction du rayon maximal
Figure 59 : Cliché MET de boehmite B7 et le traitement d'image associé avec zooms sur une partie d'intérêt
Figure 60 : Histogramme du rapport d'anisotropie RA des particules de boehmite B7
Figure 61 : Histogramme des rayons maximaux des particules de boehmite Pural SB399
Figure 62 : Cliché MET de boehmite Pural SB3 et le traitement d'image associé avec zooms sur une partie d'intérêt
Figure 63 : Histogramme du rapport d'aspect des particules de Pural SB3 101
Figure 64 : Comparaison en nombre des histogrammes des diamètres des particules de Pural SB3 obtenus en MET par analyse d'image à gauche, et par DLS à droite
Figure 65 : Comparaison en nombre des histogrammes des diamètres des particules de boehmite B7 obtenus en MET par analyse d'image à gauche, et par DLS à droite 102
Figure 66 : Superposition des intensités diffusées obtenues par spectre SAXS expérimental (en bleu) et calculée à partir d'images de projections TXM (en rouge) d'une suspension colloïdale d'argile [116]
Figure 67 : Spectre de diffusion en 2D construit par le code de P. Levitz à partir d'un cliché MET d'une suspension de boehmite Pural SB3
Figure 68 : Comparaison entre le spectre de diffusion expérimental et du spectre de diffusion calculé à partir du cliché MET d'une même suspension de boehmite SB3 107
Figure 69 : Résultats obtenus pour une suspension diluée de Ludox [®] HS-40. a) Histogramme des rayons maximaux obtenus pour quelques centaines de particules avec les données SAXS

Figure 70 : Superposition du spectre expérimental d'une suspension diluée et de la courbe simulée d'une distribution de taille suivant une loi Log-Normale de particules dont le rayon est centré autour de 7,8 nm, la variance $\sigma = 0,145$ en prenant en compte un bruit de fond de 0,005 cm ⁻¹ (faible devant la diffusion de l'eau ou des sphères en suspension)
Figure 71 : Distribution de taille en nombre utilisée pour simuler le spectre expérimental de la suspension de Ludox
Figure 72 : Photographie MET d'un agrégat et de particules de boehmite B7. Les objets sphériques plus foncés sont les billes d'or utilisées comme marqueurs
Figure 73 : Coupe du volume reconstruit à différentes épaisseurs dans la particule, a), b), coupe du volume c) coupe du volume modélisé par segmentation avec les dimensions de la base de la particule d) représentation en 3D du volume modélisé par segmentation
Figure 74 : a) Volume segmenté et b) cliché MET de deux agrégats de SB3 116
Figure 75 : Reconstruction tridimensionnelle de la particule de boehmite SB3 de la zone 2 Figure 74 b) observée sous différentes orientations
Figure 76 : Représentation des différentes étapes de préparation des phases dispersibles utilisées pour l'élaboration du diagramme de phase125
Figure 77 : Courbe d'étalonnage des nitrates pour l'HPLC ionique
Figure 78 : Spéciation de l'aluminium en solution en fonction du pH à 25 °C [124] 129
Figure 79 : Spectre RMN ²⁷ Al de la gamme de calibration en Al
Figure 80 : Résultats de RMN ²⁷ Al d'une suspension de boehmite B7 (en vert) et son ultra filtrat (en bleu)
Figure 81 : Ensemble des échantillons de boehmite B7 préparés par stress osmotique 133
Figure 82 : Ensemble des échantillons de boehmite Pural SB3 préparés par stress osmotique
Figure 83 : Rhéogramme d'une huile silicone sur le domaine de validité du rhéomètre 136
Figure 84 : Rhéogramme d'une suspension liquide de boehmite B7136
Figure 85 : Influence de l'histoire rhéologique sur l'évolution des propriétés d'une suspension liquide de B7
Figure 86 : Evolution de la contrainte à $\gamma = 1 \text{ s}^{-1}$ en fonction du temps de repos pour la suspension de force ionique I = 1,8·10 ⁻³ M et de fraction volumique $\phi = 1,7 \%$
Figure 87 : Courbe d'écoulement et évolution des modules élastique et visqueux d'une suspension gélifiée (I = $8,8 \cdot 10^{-4}$ M – $\phi = 2,5$ %)

Figure 88 : Courbe d'écoulement et évolution des modules élastique et visqueux d'une suspension de faible contrainte seuil (I = $1,8 \cdot 10^{-3}$ M – $\phi = 1,7$ %)
Figure 89 : Courbes d'écoulement de suspensions de la boehmite B7 pour différentes fractions volumiques de chaque force ionique, de gauche à droite et de haut en bas : $I = 1,8 \cdot 10^{-4} M$, $I = 8,8 \cdot 10^{-4} M$, $I = 1,8 \cdot 10^{-3} M$ et $I = 1,1 \cdot 10^{-2} M$. Les symboles pleins correspondent aux suspensions liquides et les symboles vides aux suspensions gélifiées 141
Figure 90 : Influence de la force ionique sur des suspensions de boehmite B7 de fractions volumiques équivalentes
Figure 91 : Modèle de Quemada
Figure 92 : Evolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique effective
Figure 93 : Schémas de représentation de la particule considérée
Figure 94 : Concordance des données expérimentales avec le modèle de Quemada145
Figure 95 : Représentation du volume exclu à faible force ionique
Figure 96 : Evolution de la contrainte seuil de suspensions gélifiées de la boehmite B7 des quatres forces ioniques étudiées, de gauche à droite et de haut en bas : $I = 1,8 \cdot 10^{-4}$ M, $I = 8,8 \cdot 10^{-4}$ M, $I = 1,8 \cdot 10^{-3}$ M et $I = 1,1 \cdot 10^{-2}$ M. Les symboles pleins correspondent aux G' et les symboles vides aux G''
Figure 97 : Evolution des modules élastiques normalisés en fonction de la fraction volumique réduite pour les systèmes de faible force ionique à gauche et le système agrégé à droite 149
Figure 98 : Evolution de la contrainte critique en fonction de la fraction volumique 150
Figure 99 : Evolution de la contrainte seuil en fonction du module d'élasticité de suspensions de boehmite B7 gélifiées à toutes les forces ioniques
Figure 100 : Diagramme de phase complété de la boehmite B7 152
Figure 101 : Etape de la préparation d'un verre colloïdal à partir d'une suspension de B7 : $I = 1,8 \cdot 10^{-4}$ M et $\phi = 1,5$ %
Figure 102 : Transparence et turbidité des suspensions stressées de boehmite B7 selon la force ionique
Figure 103 : Diagramme de phase complété de la boehmite B7 155
Figure 104 : Rhéogramme d'une suspension diluée de Pural SB3 (I = $1,2\cdot10^{-3}$ M – $\phi = 0,3$ %)
Figure 105 : Rhéogramme d'une suspension de boehmite Pural SB3 proche de la transition liquide / gel (I = $1,2\cdot10^{-3}$ M – $\phi = 0,5$ %)
Figure 106 : Comparaison des modules élastique et visqueux d'une suspension de boehmite Pural SB3 : I = $1,9\cdot10^{-3}$ M – $\phi = 0,7$ %, pour $\nu = 1$ Hz et $\gamma = 1$ %

Figure 107 : Courbes d'écoulement de suspensions de boehmite Pural SB3 pour différentes fractions volumiques et différentes forces ioniques, de gauche à droite et de haut en bas : $I = 4,1\cdot10^{-5}$ M, $I = 1,8\cdot10^{-4}$ M, $I = 1,9\cdot10^{-3}$ M et $I = 1,0\cdot10^{-2}$ M. Les symboles pleins correspondent aux suspensions liquides et les symboles vides aux suspensions gélifiées 159
Figure 108 : Evolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique effective
Figure 109 : Concordance des données expérimentales avec le modèle de Quemada pour la détermination de a dans les suspensions de Pural SB3
Figure 110 : Evolution de la contrainte seuil selon la concentration en boehmite Pural SB3 pour différentes forces ioniques, de gauche à droite et de haut en bas : $I = 4,1\cdot10^{-5}$ M, $I = 8,6\cdot10^{-4}$ M, $I = 1,9\cdot10^{-3}$ M et $I = 1,0\cdot10^{-2}$ M. Les symboles pleins correspondent aux modules élastiques et les symboles vides aux modules visqueux
Figure 111: Evolution des modules élastiques normalisés en fonction de la fraction volumique réduite pour différentes forces ioniques
Figure 112 : Evolution de la contrainte critique en fonction de la fraction volumique de suspensions de Pural SB3
Figure 113 : Evolution de la contrainte seuil en fonction du module d'élasticité de suspensions de Pural SB3 gélifiée à différentes forces ioniques
Figure 114 : Diagramme de phase de la Pural SB3 complété
Figure 115 : Courbes de compression de suspensions de boehmite B7 à différentes forces ioniques
Figure 116 : Zoom des courbes de compression de suspensions de boehmite B7 à différentes forces ioniques aux pressions osmotiques modérées
Figure 117 : Courbe de pression osmotique normalisée par la densité particulaire en fonction de la fraction volumique pour les suspensions de boehmite B7 de force ionique I =1,8 \cdot 10 ⁻⁴ M (symboles sphériques), I = 8,8 \cdot 10 ⁻⁴ M (symboles en losange) et I = 1,8 \cdot 10 ⁻³ M (symboles carrés)
Figure 118 : Courbes de compression de suspensions de boehmite Pural SB3 à différentes forces ioniques
Figure 119 : Zoom des courbes de compression de suspensions de boehmite Pural SB3 à différentes forces ioniques aux pressions osmotiques modérées
Figure 120 : Courbe de compression pour I = $8,8 \cdot 10^{-4}$ M pour vérifier la réversibilité de la transition liquide / gel
Figure 121 : Photographies d'un gel de boehmite B7 entre polariseurs parallèles et croisés 177
Figure 122 : Photographie du montage expérimental avec et sans polariseur. La tâche rouge observée sur l'écran et photographiée en bas à droite est la figure de speckle de l'échantillon gélifié observé
Figure 123 : Photographie de la dépolarisation observée sur la suspension de boehmite B7 $I = 1,8 \cdot 10^{-3}$ M et $\phi = 2,9$ %. Le diamètre du sac de dialyse est de 1,7 cm

Figure 124 : Photographie du montage de la cellule de cisaillement
Figure 125 : Photographies d'un témoin avec cisaillement entre polariseurs parallèles et croisées et de deux échantillons de force ionique $I = 1,8 \cdot 10^{-3}$ M pour des fractions volumiques proches de la transition avant et après
Figure 126 : Evolution de la biréfringence des gels proches de la transition en fonction de la force ionique
Figure 127 : Schéma de représentation des méso-domaines184
Figure 128 : Spectres de diffusion, en haut, et facteur de structure, en bas pour des suspensions de forces ioniques $I = 1,8 \cdot 10^{-4} M$
Figure 129 : Spectres de diffusion, en haut, et facteur de structure, en bas, pour des suspensions de forces ioniques $I = 8,8 \cdot 10^{-4} M$
Figure 130 : Loi de gonflement des suspensions de forces ioniques $I = 1,8^{-4}$ M et $I = 8,8^{-4}$ M
Figure 131 : Schéma d'interprétation de l'organisation des particules selon I et ¢ 193
Figure 132 : Schéma et photographie du dispositif expérimental
Figure 133 : Courbe d'autocorrélation du PDMS/gel stressé à 5000 Pa, avant et après la mise en place de coussins d'air
Figure 134 : Courbe d'autocorrélation normée d'un diffuseur constant : du PDMS réticulé 196
Figure 135 : Courbe d'autocorrélation normée du diffuseur constant dont les 5 premiers points (5 µs) liés à l'afterpulse ont été retirés
Figure 136 : Evolution au cours du temps des courbes d'autocorrélation de suspensions de boehmite B7 en stress osmotique. La pression osmotique appliquée est de 2500 Pa
Figure 137 : Evolution au cours du temps des courbes d'autocorrélation de suspensions de boehmite B7 en stress osmotique. La pression osmotique appliqués est de 5000 Pa
Figure 138 : Courbe d'autocorrélation normée du gel stressé à 5000 Pa 200
Figure 139 : Dispositif expérimental avec le haut-parleur
Figure 140 : Réponse du gel stressé à 5000 Pa face à un stimulus acoustique de forme d'onde sinusoïdael et de fréquence $f = 700$ Hz (réponse du gel normalisée à 1)
Figure 141 : Schéma d'interprétation de l'organisation des particules en suspension 204
Figure 142 : Photographies des cellules de séchage pour les observations optiques à gauche et en micro-tomographie X à droite
Figure 143 : Photographies du microcapteur avec et sans son habillage
Figure 144 : Evolution de la température et de l'humidité relative au cours du séchage d'une goutte de suspension de boehmite B7

Figure 145 : Clichés optiques du moule en cours de révélation (grossissement × 5) et une fois terminé (grossissement × 20)
Figure 146 : Microstructure du revêtement Ultra Ever Dry™ [161]
Figure 147 : Photographie d'une goutte de suspensions, d'1 mm de rayon, déposée sur un support super hydrophobe
Figure 148 : Photographie du montage de la cellule de séchage sur la ligne TOMCAT 222
Figure 149 : Schéma de principe des expériences de séchage
Figure 150 : Evolution des données géométriques d'une goutte d'eau au cours de son séchage sur un support super hydrophobe. Les deux photographies représentent la goutte au début du séchage au temps $t = 0$ et vers la fin du séchage à $t = 49$ min
Figure 151 : Evolution des données géométriques d'une goutte de suspension de boehmite B7 (I = $1,8\cdot10^{-3}$ M – $\phi = 0,5$ %) au cours de son séchage sur un support super hydrophobe. Les deux photographies représentent la goutte au début du séchage au temps t = 0 et à la fin du séchage à t = 53 min
Figure 152 : Planche de contact du séchage d'une goutte de suspension de boehmite B7 $(I = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ M} - \phi = 0,5 \%)$ sur un support super hydrophobe
Figure 153 : Observation des sept dernières minutes de séchage de suspensions de boehmite B7 : cas général en haut (I = $1,8 \cdot 10^{-4}$ M – $\phi = 0,7$ %) et cas particulier en bas (I = $1,8 \cdot 10^{-4}$ M – $\phi = 0,4$ %)
Figure 154 : Evolution du volume et de la hauteur de gouttes de suspension de boehmite B7 en fonction du temps pour trois fractions volumiques à force ionique constante $(I = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ M})$ au cours du séchage sur un support super hydrophobe – Comparaison avec le séchage d'une goutte d'eau
Figure 155 : Evolution du volume et de la hauteur de gouttes de suspension de boehmite B7 en fonction du temps pour quatre forces ioniques ($\phi \sim 1,1\%$) au cours du séchage sur un support super hydrophobe
Figure 156 : Essai préliminaire de séchage d'une goutte de suspension diluée de boehmite B7 : obtention d'un film décroché et déformé sur un support de PDMS texturé (support mouillant). Reconstruction 3D après micro-tomographie du grain
Figure 157 : Evolution du volume, de la hauteur et du diamètre de base (DB) d'une goutte de suspension de boehmite B7 (I = $1,8 \cdot 10^{-3}$ M – $\phi = 0,9$ %) au cours de son séchage sur un support hydrophobe
Figure 158 : Evolution du volume, de la hauteur et du diamètre de base de gouttes de suspension de boehmite B7 en fonction de la fraction volumique ($I = 1,8 \cdot 10^{-4}$ M) au cours du séchage sur un support hydrophobe
Figure 159 : Planches 2D d'une coupe sagittale en fausses couleurs, témoins de la densité, de trois suspensions de fraction volumique croissante jusqu'au-delà de la transition liquide / gel et à force ionique constante (I = $1,8\cdot10^{-4}$ M) : a) $\phi = 0,6$ %, b) $\phi = 0,8$ %, a) $\phi = 2,0$ % 238

Figure 160 : Profils de densité suivant une horizontale proche de la base de la goutte pour trois suspensions de fraction volumique croissante jusqu'au-delà de la transition liquide / gel et à force ionique constante (I = $1,8\cdot10^{-4}$ M) : a) $\phi = 0,6\%$, b) $\phi = 0,8\%$, c) $\phi = 2,0\%$ 239
Figure 161 : Evolution des profils du volume et du diamètre de base d'une goutte de suspension d'atomisation industrielle au cours de son séchage sur un support super hydrophobe
Figure 162 : Planche 2D de l'évolution de la projection d'une goutte de suspension d'atomisation industrielle déposée sur un support super hydrophobe
Figure 163 : Evolution du volume, de la hauteur et du diamètre de base d'une goutte de suspension d'atomisation industrielle de boehmite B7 au cours du séchage sur un support hydrophobe
Figure 164: Planche 3D du volume reconstruit de la suspension d'atomisation industrielle au cours du séchage sur un support hydrophobe et zoom sur 3 étapes montrant l'évolution du gradient de concentration au niveau de la ligne triple puis dans le volume de la goutte 246
Figure 165 : Profils de densité suivant une horizontale proche de la base de la goutte de suspension d'atomisation industrielle