



Université
de Limoges

École doctorale n°609 : Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique et
Énergétique

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue publiquement par

Jérémy Marie

le 10 décembre 2018

Formulations de suspensions céramiques innovantes contenant des composés organiques bio-sourcés

Thèse dirigée par :

Agnès SMITH

Pierre-Marie GEFFROY

Julie BOURRET

Jury :

M. Jean-Marc Heintz

PR, ICMCB, Univ. de Bordeaux

Rapporteur

M. Luc Picton

PR, PBS, Univ. de Rouen

Rapporteur

M. Vincent Chaleix

PR, LCSN, Univ. de Limoges

Examineur

Mme Sophie Le Gallet

MCF, ICB, Univ. de Bourgogne

Examineur

Mme Charlotte Moine

Présidente de la société Covertis

Examineur

Mme Julie Bourret

MCF, IRCER, Univ. de Limoges

Examineur

Mme Agnès Smith

PR, IRCER, Univ. de Limoges

Examineur

M. Pierre-Marie Geffroy

CR, IRCER, Univ. de Limoges

Examineur

M. Thierry Chartier

DR, IRCER, Univ. de Limoges

Invité

Laboratoire IRCER

UMR 7315, F-87068, France

"La vie, c'est comme une bicyclette, il faut avancer pour ne pas perdre l'équilibre."
Albert Einstein

À ma famille...



Remerciements

Au terme de ce doctorat, je tiens tout d'abord à remercier Thierry CHARTIER et Philippe THOMAS pour m'avoir accueilli au sein du SPCTS puis de l'IRCER.

Je tiens ensuite à exprimer ma profonde gratitude à messieurs Jean-Marc HEINTZ et Luc PICTON pour avoir rapporté ce travail de thèse ainsi qu'à mesdames Charlotte MOINE et Sophie LE GALLET, et monsieur Thierry CHARTIER pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse, et enfin à monsieur Vincent CHALEIX pour l'avoir présidé. Merci également pour les échanges et les riches discussions que nous avons eus. Je souhaiterais remercier plus particulièrement mes encadrants de thèse qui m'auront laissé une grande liberté dans ce projet : Pierre-Marie GEFFROY, Julie BOURRET et Agnès SMITH. Je vous remercie vivement pour la confiance que vous m'avez portée, pour votre patience et votre bienveillance ainsi que pour tout le savoir-faire que vous m'avez transmis. Merci également pour temps que vous m'avez consacré et votre disponibilité.

Je voudrais remercier Luc PICTON, Didier LE CERF et Christophe RIHOUEY (PBS, Rouen) pour les analyses de masses molaires, les échanges très enrichissants et la visite du laboratoire.

Je souhaiterais remercier tous les membres du laboratoire, de l'ENSCI, du CEC, enseignants, chercheurs, techniciens et secrétaires qui m'ont permis de mener à bien ce travail. Merci plus particulièrement Yann, Patrice pour m'avoir appris à me servir du microscope électronique à balayage et à préparer mes échantillons. Merci à Marguerite et Anne pour la rhéologie et l'acoustophorèse. Merci également à Sandra et Mickaël pour leur disponibilité et leur grande sympathie et Stéphane pour les impressions et les discussions autour des mots fléchés.

D'autre part, je tiens à remercier tous mes collègues avec qui j'ai évolué durant ce projet, j'espère ne pas en oublier ! Ceux qui sont passés par le laboratoire tout d'abord, Etienne, July, Laëticia, Joseph, Saïd, Marie, Mariam, Sylvain, Najet, Yusuke, Shu, Séverin, Cassandre, Adrien à qui je souhaite le meilleur pour la suite. Le meilleur également à ceux qui sont aujourd'hui de vrais amis et que j'ai eu l'honneur de côtoyer au cours de week-ends et soirées endiablés : Laure, Blandine, Imane, Baptiste et Benjamin ! Le

meilleur également à ceux qui poursuivent aujourd’hui leur projet : Halima, Elmas, Siham, Yassine, Marc, Rémy et Romain !

Je remercie tendrement Imane, qui m’a accompagné et soutenu au cours de la rédaction, merci pour tout ma chérie et bonne chance pour la rédaction, je serai là pour toi ! Finalement, je ne saurais jamais assez remercier mes parents qui ont été et sont toujours là pour moi, je vous aime.

Table des matières

Introduction générale	1
1 État de l'art sur le procédé de coulage en bande	5
Introduction	7
1 Présentation du coulage en bande	7
1.1 De la poudre céramique à la pièce finale	7
1.2 Bancs de coulage	11
1.3 Applications	12
2 Rôle des additifs et des caractéristiques de la poudre	14
2.1 Les caractéristiques spécifiques de la poudre	14
2.2 Le solvant	15
2.3 Le dispersant	16
2.4 Le liant	19
2.5 Le plastifiant	20
2.6 Autres additifs	20
2.7 Caractéristiques des suspensions de coulage	20
3 Systèmes actuellement utilisés	23
3.1 Les systèmes non-aqueux	23
3.2 Les systèmes aqueux	27
3.3 Comparaison des systèmes	31
3.4 Bilan	32
4 Objectif : vers un système aqueux 100% bio-sourcé	33
4.1 La chimie verte et la chimie du végétal dans l'industrie chimique . .	33
4.2 Objectif de la thèse	35
2 Matériels et méthodes	43
Introduction	45
1 Matières premières	45
1.1 Alumine P172 SB	45

1.2	Dispersants	45
1.3	Liants	48
1.4	Plastifiant et agent anti-bulle	52
2	Caractérisation des matières premières	53
2.1	Détermination des masses molaires	53
2.2	Détermination du degré d'estérification de la pectine	57
2.3	Analyses thermique-différentielle et thermogravimétrique	57
3	Caractérisation des charges de surface des particules d'alumine	59
4	Caractérisations rhéologiques	60
4.1	Mesures en écoulement	61
4.2	Mesures dynamiques	62
5	Caractérisation de l'adsorption des additifs à la surface de l'alumine	63
5.1	Isothermes d'adsorption	63
5.2	Microbalance à cristal de quartz avec contrôle de la dissipation (QCM-D)	66
6	Coulage en bande	69
7	Caractérisations mécaniques des bandes	70
7.1	Essais mécaniques en traction	70
7.2	Mesures du taux de compacité des bandes frittées	70
3	Caractéristiques des additifs bio-sourcés utilisés	75
	Introduction	76
1	Caractéristiques générales des additifs bio-sourcés	76
1.1	Détermination des masses molaires	76
1.2	Étude de la dégradation en température des additifs bio-sourcés	81
2	Étude de l'impact du lignosulfonate d'ammonium sur la stabilité de la suspension	86
2.1	Étude comparative des dispersants sur la stabilité de la suspension	87
2.2	Étude des charges de surface de l'alumine en présence de dispersant	88
2.3	Détermination du taux de dispersant optimal	90
3	Étude des propriétés liantes des polysaccharides	91
3.1	Rhéologie des gels	91
3.2	Vieillissement des gels	93
3.3	Étude de l'affinité des liants avec l'alumine par QCM-D	95
4	Élaboration d'un protocole de formulation adapté aux additifs bio-sourcés	99
	Introduction	101
1	Description des protocoles et des compositions étudiés	101
1.1	Protocoles mis en œuvre	101
1.2	Compositions des formulations étudiées	103
2	Physico-chimie des suspensions à base de pectine	104
2.1	Protocole 1	105
2.2	Protocole 2	109

2.3	Protocole 3	109
3	Physico-chimie des suspensions à base de cellulose microcristalline et de psyllium	112
3.1	Résultats sur les compositions à base de cellulose microcristalline	112
3.2	Résultats sur les suspensions à base de psyllium	113
4	Interprétation des différences	115
4.1	État de surface de l'alumine en milieu aqueux	115
4.2	Interactions entre alumine et fonctions chimiques	116
4.3	Bilan	118
5	Réalisation et caractérisations des bandes	123
	Introduction	124
1	Formulations des suspensions à partir des différents additifs	124
1.1	Comportement rhéologique et coulabilité	125
1.2	Protocole d'élaboration des bandes	125
1.3	Composition des suspensions	126
1.4	Vérification du comportement rhéologique des suspensions	129
2	Impact du liant sur les propriétés d'usage des bandes crues et frittées	133
2.1	Caractérisations structurales et microstructurales des bandes crues et frittées	133
2.2	Caractérisations mécaniques des bandes crues	135
	Conclusions générales et perspectives	141
A	Frittage	145

Table des figures

1.1	De la poudre céramique à la pièce finale.	8
1.2	Schéma du principe de fonctionnement du coulage en bande en mode discontinu.	9
1.3	Schéma du principe de fonctionnement du coulage en bande en mode continu.	10
1.4	Phénomènes mis en jeu lors du séchage d'une bande céramique.	10
1.5	Exemples de machines de coulage en bande	12
1.6	Interactions de Van Der Waals	17
1.7	Mécanismes de répulsion	18
1.8	Représentation schématique du modèle de la double couche.	21
1.9	Taux de cisaillement en fonction de la contrainte pour différents types de fluides.	23
1.10	Protocole de formulation commun aux systèmes à base de solvants organiques et aqueux	31
1.11	Les 12 principes de la Chimie Verte [41]	33
1.12	Taux de pénétration des produits bio-sourcés dans différents marchés.	34
2.1	Structure du Darvan C-N	46
2.2	Structure du Lignosulfonate d'ammonium	47
2.3	Principe du test de sédimentation	49
2.4	Schéma conventionnel de la structure de la pectine	50
2.5	Structure de l'acide polygalacturonique avec une fonction acide estérifiée sur la 2ème unité	50
2.6	Structure de la cellulose	51
2.7	Structure du psyllium	51
2.8	Structures du xylose et de l'arabinose	52
2.9	Observation à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental de la formation d'un gel de psyllium en fonction du temps et du taux d'humidité [18]	52
2.10	Schéma du viscosimètre capillaire d'Ubbelohde	54

2.11 Principe de l'exclusion stérique	56
2.12 Schéma de l'ATD/ATG [23]	59
2.13 Schéma du principe de fonctionnement de l'acoustophoromètre	60
2.14 Schéma de la géométrie utilisée pour les mesures rhéologiques	61
2.15 Absorbance en fonction de la longueur d'onde d'une solution de lignosulfonate d'ammonium	65
2.16 Courbe d'étalonnage pour le dosage du lignosulfonate d'ammonium à 280 nm	65
2.17 Illustration des deux phénomènes mis en jeu au cours de l'utilisation de la microbalance à cristal de quartz [32]	67
2.18 Microbalance à cristal de quartz utilisée au laboratoire	68
2.19 Épaisseurs de petites molécules rigides adsorbées à la surface d'un capteur d'alumine mesurées avec la microbalance QCM-D	69
2.20 Dimension des éprouvettes utilisées pour les tests de traction	70
3.1 Viscosité réduite en fonction de la concentration pour la détermination de la masse molaire de la pectine	78
3.2 Viscosité réduite en fonction de la concentration pour la détermination de la masse molaire de la cellulose microcristalline	79
3.3 ATD couplée TG sous air pour le lignosulfonate d'ammonium	81
3.4 ATG couplée au spectromètre de masse sous argon pour le lignosulfonate d'ammonium	82
3.5 Analyses thermodifférentielles et thermogravimétriques de la pectine, de la cellulose microcristalline et du psyllium P99	83
3.6 Analyses thermogravimétriques couplées au spectromètre de masse pour la pectine, la cellulose microcristalline et le psyllium P99	85
3.7 Cycle de déliantage en fonction du liant utilisé	86
3.8 Clichés des tests de sédimentation	87
3.9 Rapport des fronts de sédimentation pour les différents dispersants après 50 heures de test	88
3.10 Potentiel zêta en fonction du pH pour a) l'alumine seule b) l'alumine en présence de lignosulfonate d'ammonium et c) l'alumine en présence de Darvan C-N	89
3.11 Viscosité en fonction du taux de dispersant par rapport à l'alumine pour des suspensions composées d'alumine de a) Darvan C-N et b) de lignosulfonate d'ammonium	90
3.12 Photographies des gels formés avec les polymères bio-sourcés	91
3.13 Viscosités et contraintes en fonction du taux de cisaillement pour des gels de psyllium P99 à $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, de cellulose microcristalline à $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et de pectine à $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	92
3.14 Viscosité des gels en fonction du temps et du type de conservation	94
3.15 Épaisseur adsorbée à la surface du capteur pour la pectine, la cellulose microcristalline et le psyllium P99	95

4.1	Protocole 1 pour la préparation de suspensions aqueuses d'alumine avec des additifs bio-sourcés	102
4.2	Protocole 2 pour la préparation de suspensions aqueuses d'alumine avec des additifs bio-sourcés	102
4.3	Protocole 3 pour la préparation de suspensions aqueuses d'alumine avec des additifs bio-sourcés	103
4.4	Adsorption hypothétique des additifs pour les compositions à base de pectine à la surface des particules d'alumine pour le protocole 1	106
4.5	Isotherme d'adsorption du lignosulfonate d'ammonium sur l'alumine modélisée avec la loi de Langmuir	108
4.6	Isotherme d'adsorption de la pectine de citron sur l'alumine modélisée avec la loi de Langmuir	108
4.7	Adsorption schématique des additifs pour les compositions à base de pectine à la surface des particules d'alumine pour le protocole 2	110
4.8	Adsorption schématique des additifs pour les compositions à base de pectine à la surface des particules d'alumine pour le protocole 3	111
4.9	Épaisseur adsorbée en fonction du temps pour des gels de pectine	111
4.10	Adsorption schématique des additifs pour les compositions à base de psyllium et de cellulose microcristalline à la surface des particules d'alumine pour les 3 protocoles	115
4.11	Espèces majoritaires présentes à la surface de l'alumine en fonction du pH	116
4.12	Interactions possibles entre alumine et acides carboxyliques	117
4.13	Interactions possibles entre alumine et acides sulfoniques	118
4.14	Interactions possibles entre alumine et fonction alcool	118
5.1	Paramètres à prendre en compte lors de la formulation d'une suspension	124
5.2	Gamme de contrainte de cisaillement ciblée pour les suspensions de coulage en bande	125
5.3	Protocole de fabrication des bandes	126
5.4	Comportement rhéologique des gels de pectine de citron ayant respectivement des concentrations massiques de 15, 20 et 25 g · L ⁻¹	127
5.5	Contrainte et viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les suspensions A, B et C	130
5.6	Modules de conservation et de perte en fonction du taux de déformation pour la suspension B	131
5.7	Cliché montrant l'aspect des suspensions obtenues	132
5.8	Photographies de bandes crues réalisées à partir des suspensions A, B et C	134
5.9	Microstructure de bandes crue et frittée obtenues avec la suspension A à base de pectine de citron	136
5.10	Éssais de traction réalisés sur une bande crue formée à partir de la suspension A	136
A.1	Exemples de frittages de quatre particules.	147

Liste des tableaux

1.1	Liste non-exhaustive des applications du coulage en bande	13
1.2	Propriétés et applications de l'alumine.	15
1.3	Les systèmes non-aqueux présentés dans la littérature.	24
1.4	Composition moyenne d'une suspension pour le coulage en bande organique	25
1.5	Dangers associés à l'utilisation de différentes molécules en système organique	27
1.6	Les systèmes aqueux présentés dans la littérature.	28
1.7	Compositions moyennes de suspensions aqueuses pour le coulage en bande à base de liant cellulosique et non-cellulosique	29
1.8	Avantages et inconvénients des différents systèmes	32
2.1	Données fournisseurs des caractéristiques physico-chimiques de l'alumine P172SB	45
2.2	Liste des dispersants testés	48
2.3	Conditions des mesures	56
2.4	Mesures préliminaires de COD sur des solutions de pectine	66
3.1	Données du lignosulfonate d'ammonium et du Darvan C-N	76
3.2	Masses molaires de la pectine déterminées par SEC-MALLS	77
3.3	Estimation de la masse molaires en poids de la pectine	78
3.4	Estimation des masses moléculaires en poids de la cellulose microcristalline	79
3.5	Masses moléculaires et rayons hydrodynamiques du psyllium P99	80
3.6	Tableau récapitulatif des propriétés des polysaccharides utilisés en tant que liant	80
4.1	Nomenclature des suspensions étudiées	103
4.2	Composition des suspensions Pec 1 et Pec 2	104
4.3	Composition des suspensions CMC 1 et CMC 2	104
4.4	Composition des suspensions Psy 1 et Psy 2	104

4.5	pH, conductivité, et potentiel zêta des trois suspensions préparées avec les compositions Pec 1 et 2	105
4.6	Résultats adsorption Alumine - Lignosulfonate d'ammonium	107
4.7	Résultats adsorption Alumine - Pectine de citron	107
4.8	pH, conductivité, et potentiel zêta des 3 suspensions préparées avec les compositions CMC 1 et 2	112
4.9	pH, conductivité, et potentiel zêta des 3 suspensions préparées avec les compositions Psy 1 et 2	114
4.10	Interactions possibles entre les additifs et l'alumine pour les six systèmes étudiés	119
5.1	Détermination de la concentration massique de polysaccharide adaptée au procédé de coulage en bande	128
5.2	Compositions massiques et volumiques des suspensions à base de pectine de citron, de cellulose microcristalline et de psyllium	129
5.3	Résultats des mesures de rhéologie en oscillations sur les suspensions A, B et C	131
5.4	Retraits, densités en cru et après frittage des pastilles thermocompressées	135
5.5	Résultats des essais de traction	137

Introduction générale

Depuis le début du XXI^e siècle, l'industrie chimique doit faire face à un nouvel enjeu : produire davantage et mieux tout en diminuant son impact environnemental. Il s'agit, en effet, de préserver le développement de l'humanité qui pourrait compter près de 9 milliards d'individus à l'horizon 2030 - 2050 en prélevant moins de matières premières, en rejetant moins de déchets et en consommant moins d'énergie. Ainsi, le monde de la chimie est révolutionné par l'émergence du **concept de chimie verte** dans le but de relever cinq grands défis [1] :

- produire de la nourriture (agriculture, élevage),
- produire des médicaments,
- produire de l'énergie,
- produire de l'eau potable,
- protéger l'environnement.

Le concept de chimie verte est apparu dans les années 1990 aux États-Unis. À l'époque, le but recherché était de concevoir des produits et procédés chimiques permettant de réduire, voire d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses. Mais c'est en 1998 que Paul Anastas et John Warner, chercheurs à l'Agence américaine pour l'environnement (EPA), ont développé les bases théoriques de cette nouvelle discipline en publiant un ouvrage énonçant les 12 principes fondateurs de la chimie verte [2].

Le contexte de cette thèse s'inscrit donc dans le défi global qui vise à réduire l'empreinte environnementale de l'industrie en réduisant sa dépendance aux énergies et aux matières premières non-renouvelables, et en limitant son empreinte carbone. Le but de cette thèse est de participer à ce défi en **introduisant le concept de la chimie verte dans l'industrie des céramiques techniques**.

L'industrie des céramiques techniques vise, en général, à produire et à optimiser les propriétés physiques spécifiques des céramiques : mécaniques, électriques, magnétiques, optiques, piézoélectriques, ferroélectriques, supraconductrices, etc... Les céramiques techniques regroupent une multitude de matériaux oxydes (tels que Al_2O_3 ou ZrO_2), non-oxydes (tels que les carbures, les borures ou les nitrures) et composites (combinaison d'oxydes et non-oxydes) qui sont mis en forme par un large panel de procédés tels que

l'extrusion, l'injection, le coulage en moule, le coulage en bande, la stéréolithographie, etc... Ces procédés nécessitent généralement de mettre en forme les matières premières sous forme de matière d'œuvre (granules, pâtes, suspensions...). Ces matières d'œuvre sont alors très souvent composées d'additifs issus de ressources non-renouvelables qui peuvent présenter des dangers pour l'environnement et la santé des hommes. L'idée directrice de cette thèse est donc de substituer les additifs actuellement utilisés pour la mise en forme des céramiques techniques par des additifs issus de ressources renouvelables, plus respectueux de l'environnement et de la santé des hommes. Le choix des matières premières et des procédés de mise en forme étant très large, il a été décidé de se focaliser sur le procédé de coulage en bande. Le coulage en bande est intéressant car la suspension de coulage présente avec une teneur en substances organiques élevée (de 10 à 20 %_{massique}) et des contraintes rhéologiques relativement faibles par rapport à d'autres procédés de mise en forme, comme l'extrusion ou l'injection. De plus, il a également été décidé de travailler à partir de poudre d'alumine qui est un matériau très utilisé dans l'industrie céramique.

Le coulage en bande est un procédé de mise en forme qui était initialement prévu pour les industries du papier et des plastiques. C'est à partir des années 1940 - 1950 que le coulage a commencé à être utilisé dans le domaine des céramiques. Ce procédé permet alors de fabriquer de fines et larges feuilles de céramiques qui sont principalement utilisées dans le domaine de l'électronique en tant que substrats ou condensateurs multicouches. Ce procédé de mise en forme en voie liquide, nécessite de passer par l'élaboration d'une suspension chargée en particules céramiques. Des additifs tels que le solvant, le liant ou le plastifiant sont indispensables à l'élaboration de cette suspension. Actuellement, la plupart de ces additifs est issue de ressources non-renouvelables, et certains d'entre-eux, comme les solvants organiques, peuvent présenter des risques pour l'environnement et les hommes.

La problématique de cette thèse est donc de concevoir des suspensions de coulage en bande plus respectueuses de l'environnement. En ce sens, de plus en plus de publications traitent du remplacement des systèmes à base de solvants organiques par des systèmes aqueux. Cependant, ces suspensions aqueuses sont toujours composées d'additifs issus de ressources non-renouvelables qui peuvent présenter des dangers pour l'environnement et les hommes. Le but de cette thèse est donc d'aller plus loin dans les approches environnementale et sécuritaire en élaborant des **suspensions aqueuses concentrées en particules d'alumine** composées entièrement **d'additifs issus de ressources renouvelables** ne présentant pas de dangers pour l'environnement et les hommes. Ces suspensions doivent présenter un **comportement rhéologique adapté au coulage** en bande et doivent conduire à des bandes en cru et frittées ayant les mêmes performances que les bandes obtenues à partir des suspensions traditionnelles.

Le but de cette thèse est de formuler de nouvelles suspensions aqueuses d'alumine à partir de substances bio-sourcées pour le procédé de coulage en bande. Ainsi, dans le premier chapitre, une synthèse bibliographique rappelle les généralités concernant le procédé

de coulage en bande, présente le rôle et les caractéristiques des additifs employés dans les suspensions de coulage, et enfin se focalise sur les avantages et les inconvénients des systèmes aqueux et à base de solvants organiques actuellement utilisés. Puis, les additifs bio-sourcés, issus de ressources renouvelables, qui constituent l'originalité de ce travail, sont présentés dans le deuxième chapitre. Dans ce deuxième chapitre, les méthodes expérimentales utilisées dans ce travail de thèse sont également détaillées. Dans le troisième chapitre, les masses molaires des additifs bio-sourcés sont étudiées en vue de mieux comprendre les interactions entre les molécules et les particules céramiques dans les suspensions au cours des chapitres 4 et 5. La dégradabilité en température de ces bio-polymères est également étudiée afin de déterminer le cycle de déliantage optimal à utiliser pour la fabrication des bandes. Puis, le pouvoir liant des polysaccharides sélectionnés et l'impact du dispersant bio-sourcé sur la stabilité de la suspension sont étudiés afin de valider leur efficacité dans les suspensions. Dans le chapitre 4, les propriétés chimiques (masse molaire, solubilité, présence de charges sur les chaînes de polymères...) de ces additifs bio-sourcés, qui sont très différentes des propriétés chimiques des additifs traditionnellement employés dans les suspensions de coulage conduisent à des interactions très spécifiques entre ces additifs bio-sourcés et les particules d'alumine. Ceci a alors amené à développer un protocole adapté à la fabrication des bandes. Enfin, le chapitre 5 présente la caractérisation des suspensions aqueuses concentrées en alumine formulées avec le protocole adapté et à partir des additifs bio-sourcés, et présente la caractérisation de l'impact du liant sur les propriétés structurales et microstructurales des bandes crues et frittées obtenues. En conclusion, les principaux résultats sont rappelés et des perspectives sont proposées en vue de minimiser d'avanatge l'impact environnemental des procédés céramiques.

Bibliographie

- [1] Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives. L'essentiel sur la chimie verte, 2015. URL <http://www.cea.fr/comprendre/Pages/physique-chimie/essentiel-sur-la-chimie-verte.aspx>.
- [2] P. T. Anastas and J. C. Warner. *Green Chemistry : Theory and Practice*. Oxford University Press, 1998. ISBN 0-19-850234-6.

État de l'art sur le procédé de coulage en bande

Sommaire

	Introduction	7
1	Présentation du coulage en bande	7
1.1	De la poudre céramique à la pièce finale	7
1.1.1	Le coulage en continu et en discontinu	9
1.1.2	Séchage de la bande	10
1.1.3	Déliantage et frittage	11
1.2	Bancs de coulage	11
1.3	Applications	12
2	Rôle des additifs et des caractéristiques de la poudre	14
2.1	Les caractéristiques spécifiques de la poudre	14
2.2	Le solvant	15
2.3	Le dispersant	16
2.3.1	Généralités sur les dispersants	16
2.3.2	Mécanismes de dispersion	16
2.4	Le liant	19
2.5	Le plastifiant	20
2.6	Autres additifs	20
2.7	Caractéristiques des suspensions de coulage	20
2.7.1	Mesures de potentiel zêta	20
2.7.2	Mesure rhéologique	22
3	Systèmes actuellement utilisés	23
3.1	Les systèmes non-aqueux	23
3.2	Les systèmes aqueux	27
3.3	Comparaison des systèmes	31
3.3.1	Protocole de formulation	31

3.3.2	Avantages et inconvénients des différents systèmes . .	31
3.4	Bilan	32
4	Objectif : vers un système aqueux 100% bio-sourcé	33
4.1	La chimie verte et la chimie du végétal dans l'industrie chimique	33
4.2	Objectif de la thèse	35

Introduction

Cette synthèse bibliographique vise à présenter au lecteur le procédé de coulage en bande et à le sensibiliser également aux principes de la chimie verte. Dans la première partie de ce chapitre, une présentation générale du procédé de coulage en bande est effectuée. Les suspensions concentrées en particules céramiques utilisées pour le coulage en bande sont composées de plusieurs constituants jouant un rôle spécifique. Ainsi, la deuxième partie de ce chapitre explique le rôle et les caractéristiques de chacun des constituants présents dans la suspension. Les systèmes à base de solvants organiques et aqueux actuellement utilisés sont abordés dans la troisième partie de ce chapitre. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, l'objectif de cette thèse, qui est de développer des suspensions en milieu aqueux et entièrement écoresponsable, est présenté.

1 Présentation du coulage en bande

Depuis l'essor des céramiques techniques, qui a débuté pendant ou juste après la Seconde Guerre Mondiale, des avancées majeures ont été réalisées dans les procédés de mise en forme des céramiques. L'un de ces nouveaux procédés fut celui du coulage en bande dont le développement a permis la fabrication de fines (de 25 à 1000 μm d'épaisseur) bandes ou feuilles de céramique. Glenn Howatt qui fut le premier à déposer un brevet [1] (1952) et à publier [2] (1947) sur le procédé de coulage en bande, est universellement considéré comme le fondateur de ce procédé.

De nos jours, le coulage en bande est utilisé dans plusieurs types d'industries, telles que les industries du papier, du plastique et des peintures. Le brevet d'Howatt est le premier document montrant l'utilisation de cette technique dans le domaine des céramiques. Son brevet a été déposé pour la mise en forme de matériaux céramiques en fines feuilles très utiles pour la fabrication de substrats diélectriques pour le secteur de la micro-électronique [2]. A l'heure actuelle, c'est toujours la principale application du coulage en bande dans le domaine des céramiques.

1.1 De la poudre céramique à la pièce finale

La mise en forme par coulage en bande d'une poudre céramique implique plusieurs étapes de fabrication avant d'obtenir la pièce finale. La figure 1.1 détaille ces différentes étapes de fabrication.

La première étape consiste à préparer une suspension céramique qui sera ensuite coulée. Le coulage étant un procédé en voie liquide, il est nécessaire d'utiliser un solvant qui peut être aqueux ou organique. Pour assurer une bonne cohésion et une flexibilité suffisante de la bande après coulage et séchage, un liant et un plastifiant sont ajoutés à la suspension avant l'étape de coulage. Enfin, afin d'assurer une bonne stabilité de la suspension et d'éviter la formation d'agglomérats, un dispersant est ajouté. Pour élaborer la suspension céramique, les additifs et la poudre céramique sont mélangés selon un protocole adapté

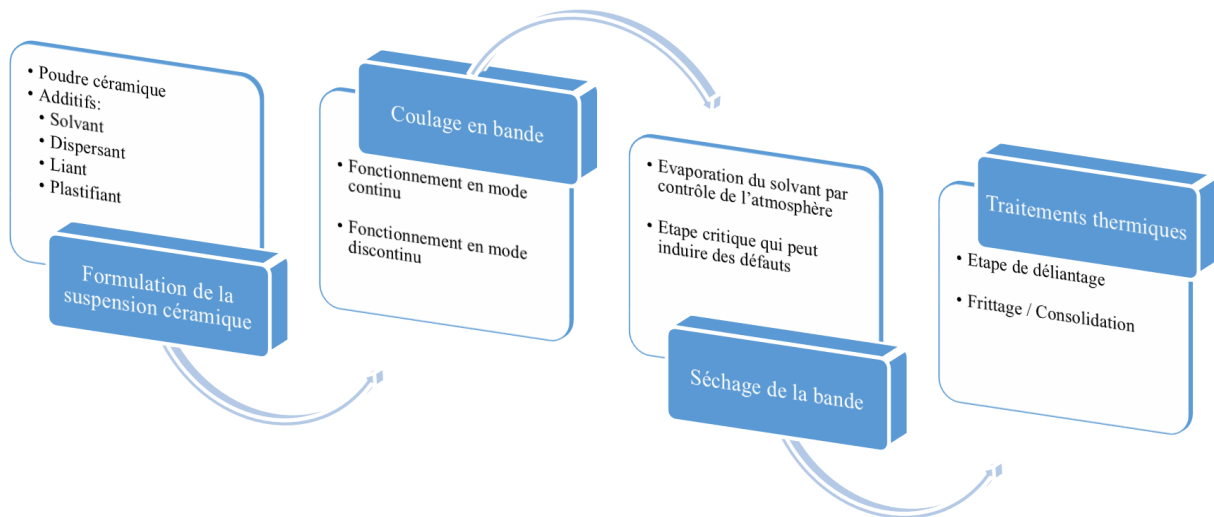


FIGURE 1.1 – De la poudre céramique à la pièce finale.

à chacun d'entre eux. Ces composés affectent d'une part le comportement rhéologique de la suspension et d'autre part le comportement au cours du séchage (arrangement des particules et sensibilité au craquellement) de la bande ainsi que sa capacité à être thermo-compressée. La formulation de la suspension déterminera ainsi les propriétés de la bande crue et du produit final. Le rôle et les caractéristiques de la poudre et des additifs seront abordés plus en détails dans le paragraphe 2 page 14.

La deuxième étape du procédé est l'étape de mise en forme de la suspension céramique par coulage en bande. Il existe deux modes de fonctionnement pour le coulage en bande : le mode de fonctionnement en discontinu et le mode de fonctionnement en continu. Le premier mode est principalement utilisé pour les bancs de coulage à l'échelle laboratoire tandis que le second mode est utilisé à moyenne et grande échelles (détails dans le paragraphe 1.1.1 page 9).

La troisième étape est celle du séchage de la bande pendant laquelle le solvant est évaporé afin d'obtenir une bande facilement manipulable. Le séchage est une des étapes critiques du coulage car de fortes contraintes capillaires s'exercent dans la bande et peuvent provoquer le craquellement ou la fissuration de celle-ci. Il est donc nécessaire de bien contrôler cette étape. La bande totalement sèche est appelée « bande crue » ou bande « en cru » et peut alors être découpée, par exemple, par pastillage ou au laser, et thermo-compressée dans le but d'obtenir une pièce multicouche.

La quatrième et dernière étape est celle du traitement thermique qui permet la consolidation de la pièce finale. Elle se déroule généralement en deux stades. Le premier stade est celui du déliantage durant lequel les additifs sont retirés par pyrolyse en effectuant une lente montée en température. Le second stade est celui de la consolidation à haute température où les grains coalescent entre eux permettant la densification de la pièce. Au cours de cette étape, un retrait important est observé sur la pièce, il convient donc d'en tenir compte lors du dimensionnement de celle-ci.

Ces différentes étapes sont abordées un peu plus en détails dans les paragraphes suivants.

1.1.1 Le coulage en continu et en discontinu

Le coulage en mode discontinu est principalement utilisé en laboratoire afin de tester de petites quantités de suspensions ou pour réaliser des bandes de grandes épaisseurs (nécessaires pour certains types d'applications). La Figure 1.2 représente le principe de fonctionnement du coulage en mode discontinu.

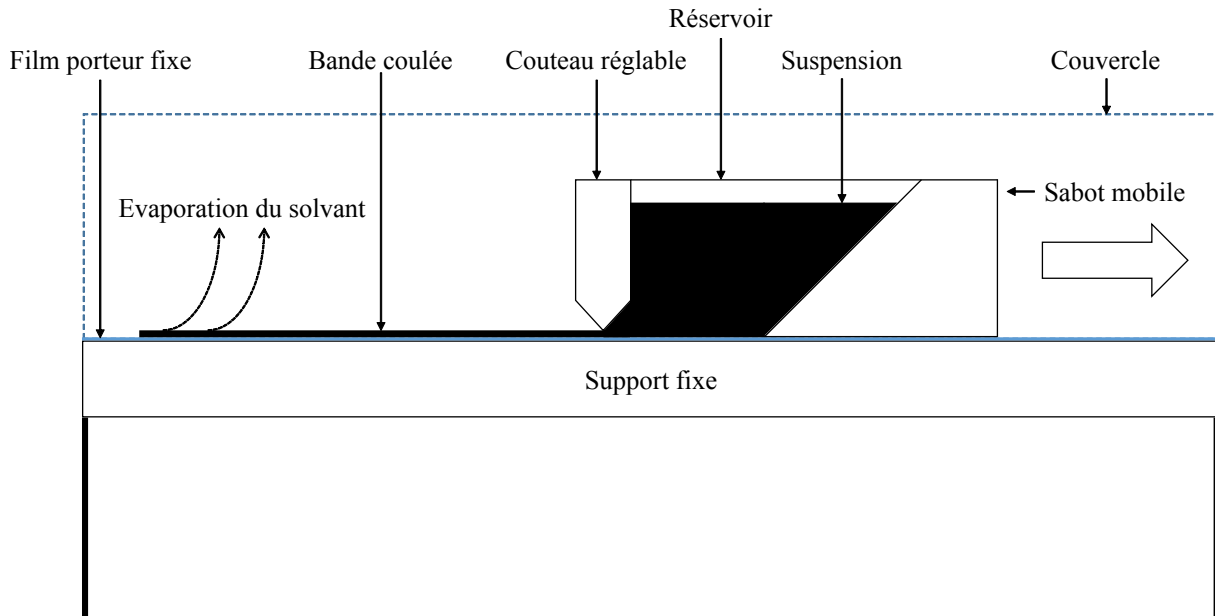


FIGURE 1.2 – Schéma du principe de fonctionnement du coulage en bande en mode discontinu.

Dans ce mode fonctionnement, un film porteur est fixé sur un support immobile (généralement un marbre ou une plaque de verre). Une quantité de suspension céramique (limitée en fonction de la contenance du réservoir) est introduite dans un sabot mobile dont la vitesse de déplacement est ajustable. L'épaisseur de la bande coulée est contrôlée à l'aide de couteau(x) réglable(s) en hauteur à l'arrière du sabot. Au cours du séchage de la bande, un contrôle de la ventilation ou de la température de l'air au sein de l'enceinte peut alors être mis en place afin de contrôler la cinétique de séchage de la bande.

Le mode de coulage en continu est quant à lui largement utilisé dans l'industrie pour la production de bandes céramique à grande échelle. La Figure 1.3 représente le principe de fonctionnement du coulage en mode continu.

Dans ce mode de fonctionnement, le film porteur se déplace à une vitesse réglable et le sabot est fixe. Le réservoir est alimenté en continu de suspension céramique. L'épaisseur de coulage est toujours contrôlée à l'aide de couteaux réglables en hauteur. Après le sabot, se trouve(nt) une ou plusieurs chambres de séchage plus ou moins longue(s) afin d'optimiser l'évaporation du solvant de la bande.

Dans les deux cas, il est préférable d'utiliser une suspension avec un comportement rhéofluidifiant (diminution de la viscosité lorsque le taux de cisaillement augmente).

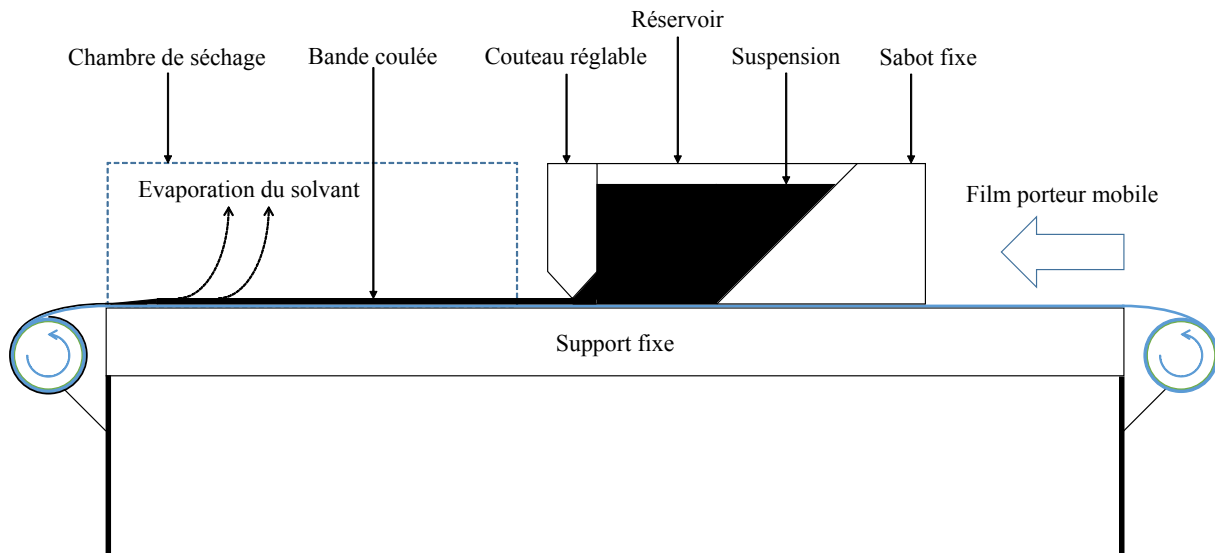


FIGURE 1.3 – Schéma du principe de fonctionnement du coulage en bande en mode continu.

1.1.2 Séchage de la bande

L'étape de séchage est une des étapes critiques du procédé, en particulier pour les bandes épaisses (supérieures à 1 mm d'épaisseur). Cette étape a d'ailleurs fait l'objet d'une thèse à l'IRCER [3]. En effet, le comportement de la bande au cours du séchage peut fortement varier d'une suspension à une autre. Deux phénomènes majeurs sont alors mis en jeu au cours du séchage [4] :

- l'évaporation du solvant à la surface supérieure de la bande ;
- la diffusion du solvant de la face inférieure vers la face supérieure de la bande.

La Figure 1.4 représente ces deux phénomènes.

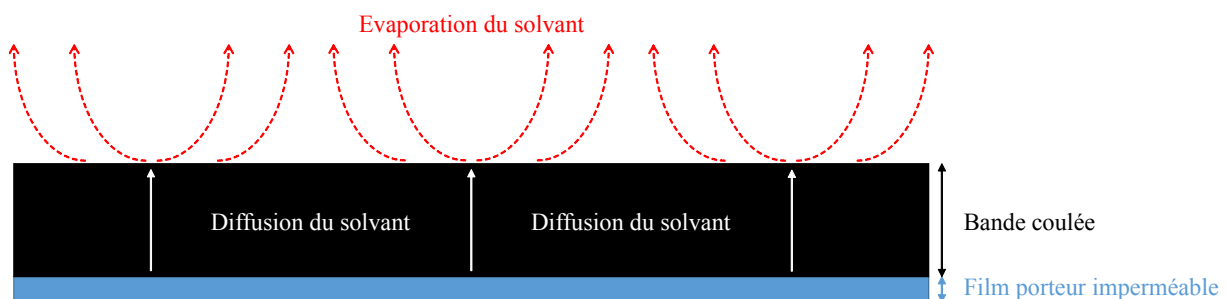


FIGURE 1.4 – Phénomènes mis en jeu lors du séchage d'une bande céramique.

Le phénomène limitant semble être celui de la diffusion du solvant au sein de la bande, il contrôle donc la vitesse de séchage de la bande. Cependant, ces deux phénomènes peuvent être maîtrisés par différentes techniques.

La volatilité du solvant à la surface de la bande peut être ajustée en modifiant le type de solvant utilisé, en contrôlant la pression de vapeur du solvant dans l'atmosphère au dessus de la bande (une pression de vapeur pauvre en solvant dans l'atmosphère va accélérer son évaporation tandis qu'une pression de vapeur riche en solvant dans l'atmosphère va la ralentir) ou en contrôlant la température locale de l'air (augmenter la température de l'air va accélérer la vitesse d'évaporation du solvant).

La vitesse de migration du solvant dans la bande peut, quant à elle, être contrôlée en modifiant la quantité d'additifs dans la suspension, ou en changeant la taille des particules, ou encore en modifiant la température de la suspension lors du coulage. Au fur et à mesure que le solvant s'évapore, la concentration en additifs augmente dans le solvant et limite alors la migration et la vitesse d'évaporation du solvant dans la bande.

1.1.3 Déliantage et frittage

Généralement, le traitement thermique est la dernière étape dans les procédés céramiques. C'est aussi l'étape la plus détaillée dans la littérature alors que les étapes de préparation ou de mise en forme des poudres sont principalement basées sur des observations techniques avec parfois des secrets de fabrication incompatibles avec une diffusion du savoir-faire.

Le traitement thermique se déroule souvent en deux sous-étapes. Une première sous-étape appelée « déliantage » permet de pyrolyser les additifs organiques présents dans la bande. Cette sous-étape se caractérise généralement par une lente montée en température jusqu'à environ 500 ou 600 °C. Ensuite, une deuxième sous-étape appelée « frittage » est réalisée à plus haute température (typiquement entre 1200 et 1600 °C). Les principales étapes du frittage en phase solide sont présentées en annexe, si le lecteur souhaite davantage de détails sur les mécanismes de frittage.

1.2 Bacs de coulage

Il existe différents types de bacs de coulage en bande selon les fabricants. Ils peuvent varier du simple bac de coulage à échelle laboratoire jusqu'aux importantes machines de production avec une large variété de supports et de conceptions de chambres. La Figure 2.8 montre différents exemples de ces machines.

Cependant, l'ensemble des bacs de coulage sont constitués d'un sabot de coulage réglable en hauteur, d'un film porteur (acier inoxydable, polypropylène, Mylar siliconé ou fluoré, etc...) et d'une ou des chambre(s) de séchage. Dans les grands bacs de coulage industriels, plusieurs chambres peuvent être installées en série afin de parfaitement contrôler le séchage des bandes.



(A) Échelle laboratoire



(B) Échelle moyenne [5] : largeur de coulage jusqu'à 200 mm, vitesse de coulage jusqu'à $3 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, longueur de la section de séchage jusqu'à 4 m



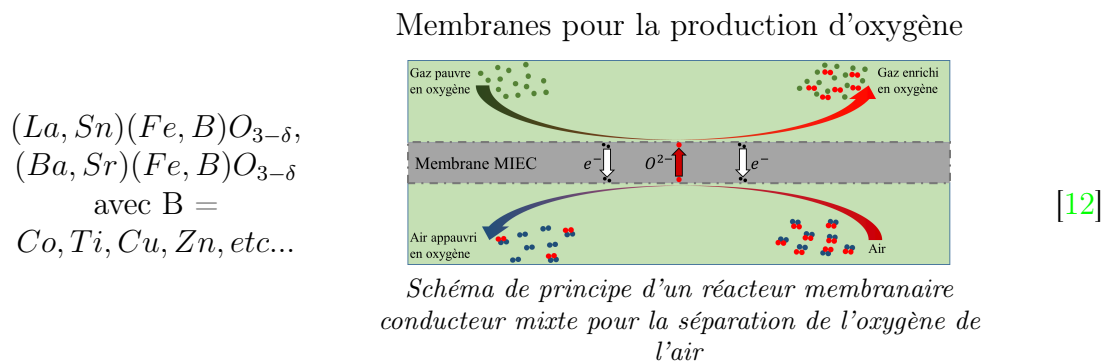
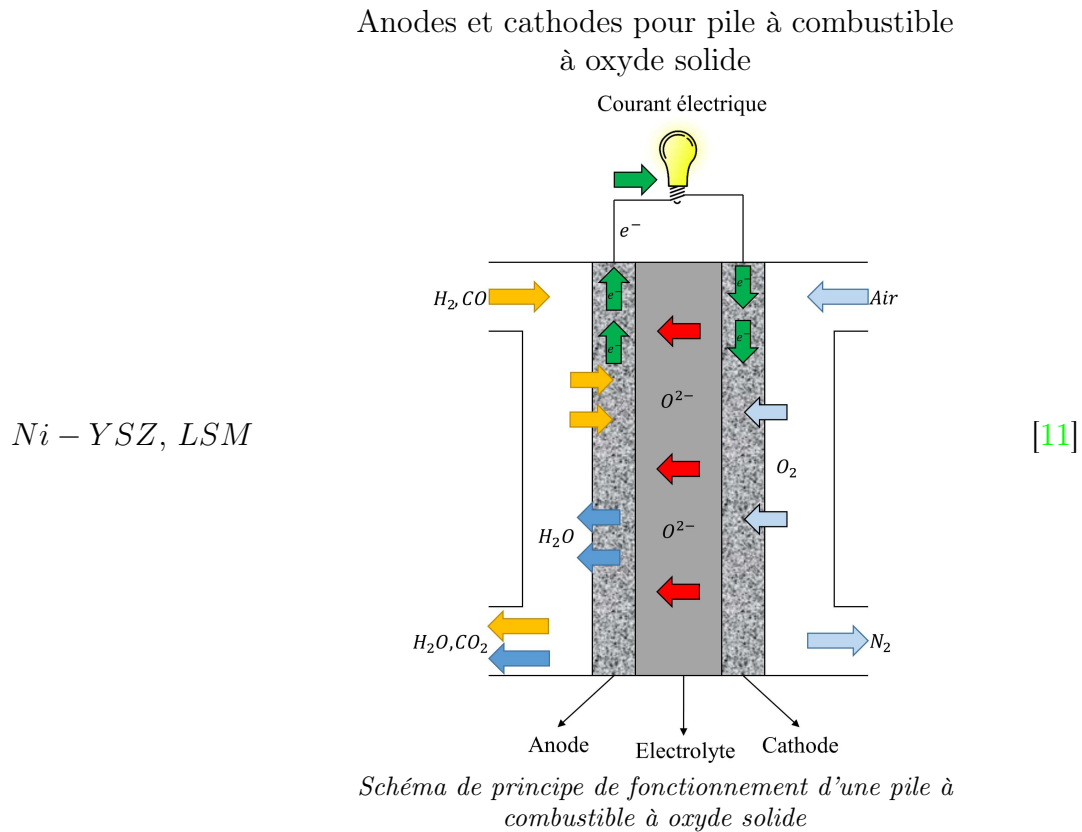
(C) Grande échelle [5] : largeur de coulage jusqu'à 500 mm, vitesse de coulage jusqu'à $6 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, longueur de la section de séchage jusqu'à 20 m

FIGURE 1.5 – Exemples de machines de coulage en bande

1.3 Applications

Le tableau 1.1 présente quelques-unes des nombreuses applications des feuilles céramiques réalisées par coulage en bande.

Matériau(x) mis en forme	Application	Réf.
Al_2O_3 , AlN	Substrats pour l'électronique de puissance	[6, 7, 8]
Al_2O_3	Céramiques multicouches pour l'électronique de puissance	[9, 10]



LSM : $La_{1-x}Sr_xMnO_3$; CGO : $Gd : CeO_2$; YSZ : Y_2O_3 -stabilisée ZrO_2

TABLEAU 1.1 – Liste non-exhaustive des applications du coulage en bande

2 Rôle des additifs et des caractéristiques de la poudre

Cette partie a pour but de mettre en exergue le rôle et les caractéristiques de chacun des constituants présents dans les suspensions céramiques pour le coulage en bande. Des exemples de composés chimiques sont donnés pour chacun des additifs.

2.1 Les caractéristiques spécifiques de la poudre

Dans n'importe quel procédé de mise en forme, l'élément le plus important de la formulation est la nature de la poudre. En effet, après le déliantage et la consolidation finale, la poudre est le seul élément restant de la suspension, et elle définit les propriétés finales de la pièce. Les autres éléments de la suspension tels que le solvant, liant ou plastifiant sont uniquement présents pour faciliter la mise en forme de la pièce désirée. L'opération de coulage vise donc à mettre en forme la poudre céramique afin qu'après frittage, la pièce finale ait la taille, la forme et les propriétés recherchées. Il peut parfois être nécessaire de combiner différents types de poudres pour obtenir les caractéristiques (diélectriques, de résistances mécanique et chimique, de porosité...) souhaitées. Il est donc impératif de bien caractériser la ou les poudres de départ : la distribution en taille des grains influencera directement l'arrangement des particules pendant le coulage et l'évaporation du solvant, et par conséquent le retrait lors de l'étape de frittage. Par ailleurs, des poudres avec une grande surface spécifique et une petite taille de particules conduisent à une réactivité élevée au frittage. Cependant, ces poudres nécessitent une grande quantité de phase organique, ce qui réduit la densité des bandes crues et augmente le retrait au frittage. La taille des particules pour le coulage est donc un compromis entre facilité de mise en forme et réactivité au frittage. Elle varie généralement entre 1 et 4 μm pour une surface spécifique de 2 à 6 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Dans ce travail de thèse, il a été décidé de travailler avec l'alumine qui est un matériau couramment employé dans le domaine des céramiques techniques. Le tableau 1.2 dresse une liste non-exhaustive des applications de l'alumine avec les principales caractéristiques recherchées. [13]

En 2017, les applications non-métallurgiques de l'alumine représentaient environ 7 millions de tonnes [14]. L'industrie des réfractaires est la plus grande consommatrice d'alumine, suivie de l'industrie des abrasifs, des porcelaines techniques (telles que les enveloppes des bougies d'allumage), des céramiques pour l'électronique et la chimie (notamment la catalyse). Les prix peuvent varier de deux ordres de grandeur : 200 € par tonne pour l'alumine métallurgique à 20000 € pour une alumine de très haute pureté. Ainsi, du fait de ses nombreuses applications, l'alumine est un choix de matériau très intéressant dans cette étude.

Applications	Principales caractéristiques recherchées
Isolant haute tension	Résistances mécanique et électrique, résistance aux effets d'arc, pureté, résistance aux chocs thermiques
Bougies d'allumage	Résistances mécanique et électrique, retrait contrôlé, durabilité, résistance aux chocs thermiques
Industrie électronique	Résistance aux hautes températures, haute résistance électrique, conductivité thermique, métallisation aisée
Tuiles, émail	Propriétés chimiques et mécaniques, fusion et viscosité contrôlées, ajustement des effets de surface
Substrats métallisés	Bonne conductivité thermique, métallisation aisée
Support de catalyse	Préparation de cordiélite, conductivité thermique, contrôle de la surface
Filtres céramiques pour le métal fondu	Contrôle de la surface, bonne conductivité thermique, résistance aux chocs thermiques
Vaisselle et sanitaire	Résistances chimique et mécanique, blancheur
Machine-outils	Résistance mécanique, conductivité thermique, résistance à la corrosion, à l'abrasion et aux chocs thermiques

TABLEAU 1.2 – Propriétés et applications de l'alumine.

2.2 Le solvant

Le coulage en bande est un procédé qui repose sur l'élaboration d'une suspension. Ainsi, la suspension doit être relativement fluide. Pour ce faire, un liquide, appelé solvant, est utilisé non seulement pour mettre en suspension la poudre céramique mais aussi pour mélanger de façon homogène tous les constituants entre eux. Actuellement, la majorité des solvants sont organiques, car ils ont une faible viscosité, et une tension de surface en général plus faible que celle de l'eau, ce qui améliore le mouillage des particules. De plus, leur pression de vapeur saturante élevée à température ambiante conduit à un séchage de la bande très rapide. Enfin, pour ce type de solvant, les particules céramiques développent pas ou peu de charges de surface, ce qui limite la formation d'agglomérats sous l'action des forces électrostatiques. Cependant, les solvants organiques présentent de nombreux dangers pour la santé (effets délétères possibles sur la peau et les poumons), pour la sécurité à cause de leur inflammabilité (risques d'incendie et d'explosion) et pour l'environnement. Pour ces raisons, les systèmes aqueux sont de plus en plus privilégiés pour des applications industrielles. Mais la lente vitesse d'évaporation de l'eau comparée à celle des solvants organiques est actuellement une limite au développement de suspensions en

milieu aqueux.

2.3 Le dispersant

2.3.1 Généralités sur les dispersants

La désagglomération et une bonne dispersion des particules sont fondamentales pour la réalisation de bandes homogènes et compactes de faible épaisseur. Comme les solvants organiques utilisés sont généralement peu polaires (constante diélectrique d'environ 20) et que les suspensions sont très concentrées, la dispersion est assurée par une combinaison de forces de répulsion électrostatiques et stériques. Traditionnellement, le dispersant est introduit avant le liant et le plastifiant afin d'éviter toute concurrence d'adsorption du liant et du dispersant sur les particules céramiques.

2.3.2 Mécanismes de dispersion

Pour maîtriser la dispersion des particules céramiques, il est nécessaire de connaître l'intensité des forces, attractives et répulsives, qui s'exercent entre particules dans la suspension.

Forces régnant au sein des suspensions colloïdales

Sous l'effet de l'agitation thermique, les particules en suspension subissent des chocs entre elles et sont donc animées d'une trajectoire aléatoire que décrit le mouvement brownien. Ce mouvement se caractérise par le coefficient de diffusion brownienne D , c'est-à-dire par le rapport entre l'agitation thermique et les forces de friction f subies par les particules.

$$D = \frac{k_B T}{f} = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (1.1)$$

avec $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ la constante de Boltzmann, T (K) la température, η (Pa · s) la viscosité dynamique du milieu et r (m) le rayon des particules.

D'après l'équation 1.1, la présence de fines particules (ce vers quoi tend de plus en plus les procédés céramiques pour améliorer les cinétiques de frittage) accentue l'effet du mouvement brownien. En l'absence de chocs entre les particules, celles-ci ne s'agglomèrent pas. En revanche, les chocs entre particules (qui sont très probables dans les suspensions très concentrées de coulage en bande) peuvent favoriser l'agrégation des particules rendant ainsi le mouvement brownien de plus en plus négligeable face à la sédimentation des particules dans la suspension.

La stabilité des suspensions dépend du type d'interactions qui s'exercent entre les particules. Le couplage du mouvement brownien et des interactions attractives de Van der Waals accentue la floculation des particules. Des interactions répulsives permettent alors d'obtenir des suspensions cinétiquement stables, ce qui implique les notions de stabilisations électrostatique et stérique.

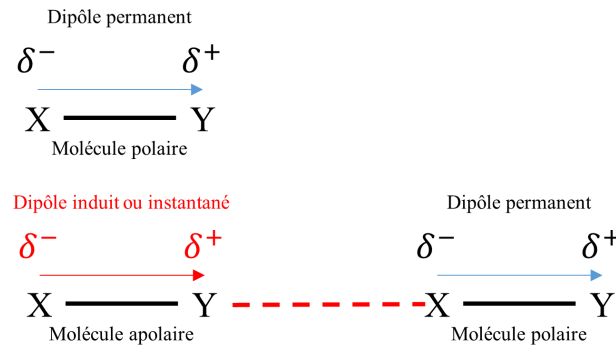
Interactions attractives : forces de Van der Waals

Les forces attractives de Van der Waals regroupent trois types d'interactions d'origine dipolaire (Figure 1.6) :

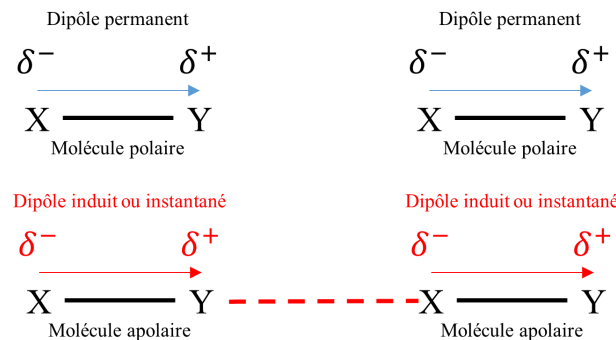
- les interactions de Keesom qui s'exercent entre deux dipôles permanents et dépendent de l'orientation des dipôles ;
- les interactions de Debye qui s'exercent entre un dipôle permanent et un dipôle induit d'une molécule non polaire ;
- les interactions de London concernent deux dipôles induits.



Interactions de Keesom



Interactions de Debye



Interactions de London

FIGURE 1.6 – Interactions de Van Der Waals

L'influence des interactions attractives de Van der Waals diminue à mesure que la distance entre les particules augmente jusqu'à être négligeable pour des distances supérieures à 100 Å. Les structures électroniques des molécules subissent de légères variations qui induisent le développement d'interactions attractives de Van der Waals. Il est important de noter que même une molécule non polaire peut développer un dipôle grâce au mouvement de ses électrons. Le champ électrique ainsi créé polarise les atomes environnants qui deviennent à leur tour des dipôles induits. Dans des solvants peu polaires, les interactions de London dominent puisqu'elles s'appliquent à toutes les molécules. Dans des solvants très polaires tels que l'eau, ce sont les interactions de Keesom et de Debye

qui sont majoritaires.

Interactions répulsives

Les interactions répulsives sont principalement de trois types : électrostatique, stérique et électrostérique. La Figure 1.7 les schématise.

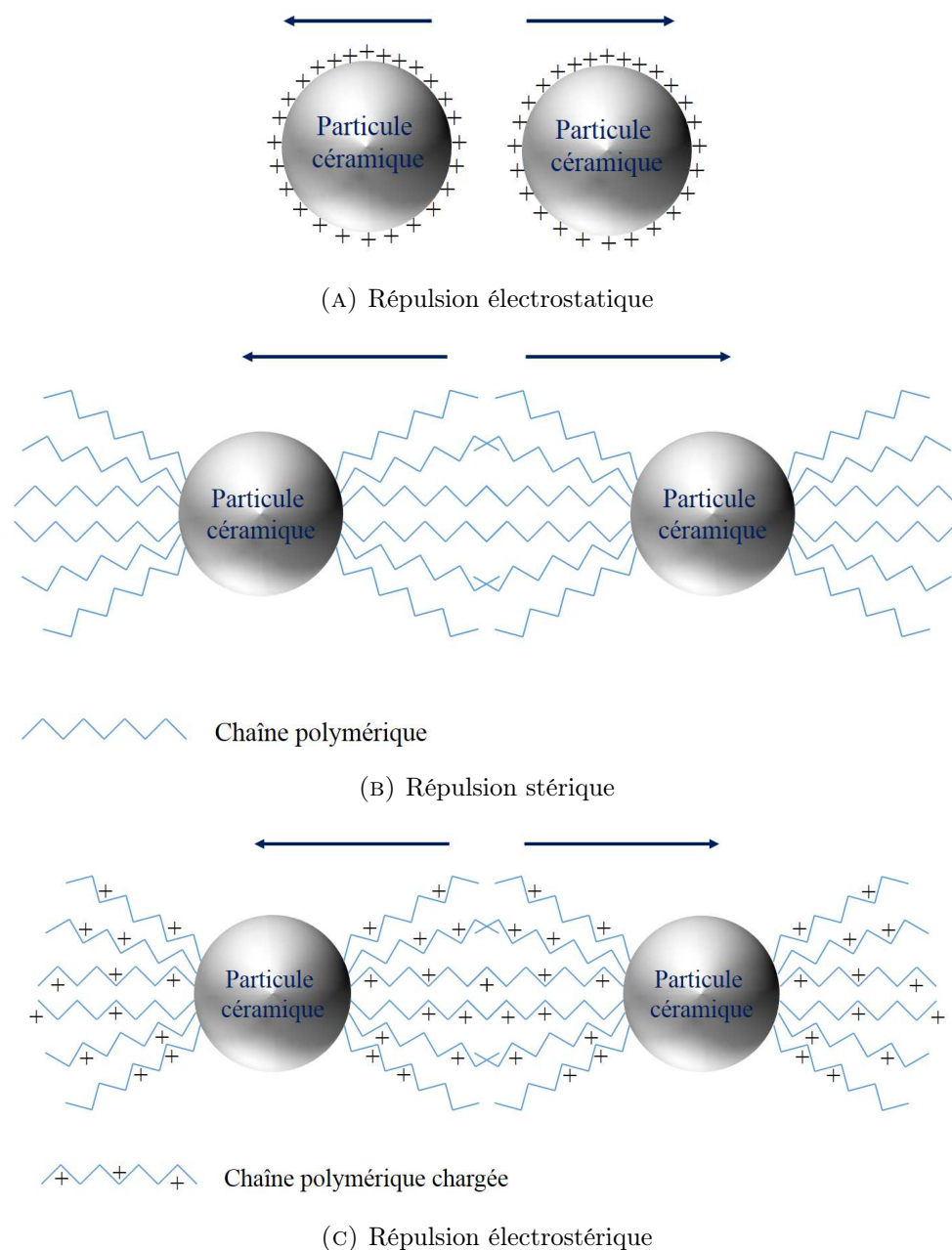


FIGURE 1.7 – Mécanismes de répulsion

Les répulsions électrostatiques

Ce type de répulsion est principalement appliqué aux suspensions contenant une faible teneur en poudre. Les forces électrostatiques sont des forces répulsives qui proviennent de l'interaction des doubles couches électroniques au voisinage des particules. Le modèle de la double couche permet de décrire l'environnement ionique autour de colloïdes chargés et met en évidence la façon dont les particules se repoussent. Dans un milieu polaire tel

que l'eau, la surface des particules céramiques présente ainsi une charge de surface. Cette charge peut émaner de l'ionisation des groupements de surface ou de l'adsorption d'ions à la surface de la particule. En se dissociant, les paires d'ions génèrent les contre-ions qui constituent alors à la surface de la particule une première couche fortement adsorbée appelée couche compacte ou couche de Stern. Une partie des contre-ions est à la fois attirée par le colloïde mais aussi repoussée par les contre-ions contenus dans la couche de Stern, d'où la formation d'une couche dite diffuse constituée par les autres contre-ions. Leur concentration diminue en s'éloignant de la surface de la particule jusqu'à atteindre un équilibre en solution.

Les répulsions stériques

La répulsion stérique peut être mise en oeuvre en adsorbant des macromolécules à la surface des particules. Ce type de stabilisation est adapté aux solvants organiques dont la constante diélectrique est plus faible que celle de l'eau ($78,5 \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ à 25°C). L'adsorption de macromolécules génère la formation d'une couche à la surface des particules empêchant ainsi leur agglomération (Figure 1.7b). Une partie de la macromolécule se fixe à la surface des particules tandis que l'autre se déploie dans la solution si l'affinité solvant-macromolécule le permet. Le mouvement dans l'espace inter-particulaire est limité et la forte concentration en macromolécules dans cet espace s'oppose à l'agglomération des particules. Cet effet répulsif s'intensifie avec la masse molaire et le degré de ramification du polymère. La qualité du solvant gouverne également le caractère répulsif du modèle stérique. Un solvant est efficace lorsque les contacts macromolécule - solvant sont favorables.

Les répulsions électrostériques

Les répulsions électrostériques combinent les deux effets précédemment présentés (Figure 1.7c). La répulsion électrostérique est souvent obtenue en utilisant des sels de polymères chargés avec de longues chaînes carbonées.

2.4 Le liant

Après l'évaporation du solvant, le liant assure la cohésion de la bande crue. La plupart des liants sont des polymères organiques avec de longues chaînes. Les molécules sont adsorbées à la surface des particules et forment des ponts qui les relient entre-elles créant ainsi une cohésion mécanique après séchage.

Comme il conditionne en partie les propriétés mécaniques de la bande crue (résistance mécanique, flexibilité, durabilité, dureté, texture, etc...) et les propriétés rhéologiques de la suspension (viscosité, comportement rhéologique, coulabilité), le liant doit être sélectionné en fonction de la nature de la poudre et du solvant. Généralement, il augmente la viscosité et confère un comportement rhéofluidifiant à la suspension. Les principaux facteurs à prendre en compte pour le choix du liant sont donc sa solubilité dans le solvant, sa viscosité, son prix, sa résistance mécanique, sa température de transition vitreuse (T_g) et sa température de pyrolyse dans l'atmosphère de frittage de la poudre.

2.5 Le plastifiant

Les liants sont généralement associés avec un plastifiant afin d'augmenter la flexibilité et de faciliter la manipulation des bandes en cru pendant les étapes de découpage, d'empilement et de thermo-compression. Ces plastifiants sont des polymères de faibles masses molaires qui vont réduire la température de transition vitreuse (T_g) du liant. L'ajout d'un plastifiant augmente la plasticité de la bande mais diminue sa résistance à la rupture.

2.6 Autres additifs

D'autres additifs peuvent être employés suivant le type d'application ou le solvant utilisé. Par exemple, des agents porogènes peuvent être ajoutés pour réaliser des bandes poreuses utilisées pour la filtration ou bien des agents anti-bulles peuvent être incorporés dans les systèmes aqueux sensibles aux bulles d'air, ou encore des agents mouillants peuvent être employés pour faciliter la mouillabilité de la poudre dans le solvant.

2.7 Caractérisatiques des suspensions de coulage

Deux méthodes sont principalement employées pour caractériser la stabilité des suspensions de coulage en bande. La première méthode est celle du potentiel zêta qui permet d'évaluer les charges de surface des particules et donc déterminer la stabilité de la suspension. La seconde méthode est la détermination du comportement rhéologique de la suspension qui permet, entre autre, de déterminer sa coulabilité et d'évaluer l'effet de la dispersion électrostatique.

2.7.1 Mesures de potentiel zêta

La stabilité d'une suspension est régie par un équilibre entre les forces d'attraction de Van der Waals et les forces répulsives. Le potentiel zêta qui correspond au potentiel électrostatique des particules en solution permet d'évaluer la stabilité des suspensions. Un contrôle rigoureux de sa valeur permet d'améliorer la formulation des suspensions ou d'émulsions.

Le phénomène d'électrophorèse caractérise le déplacement d'une particule chargée en solution sous l'effet de courants ou de champs électriques externes. La particule se déplace à une vitesse V_e dite vitesse électrophorétique. La mobilité électrophorétique notée U_e désigne le rapport entre l'amplitude de cette vitesse avec l'amplitude du champ électrique. Si le fluide se déplace par rapport à la particule, il s'agira alors du phénomène d'électro-osmose.

La distribution de la charge électrique autour des particules est à l'origine du modèle de la double couche. Cette double couche est constituée de la couche de Stern et de la couche diffuse. Elles sont respectivement composées de contre-ions adsorbés à la surface de la particule et d'autres contre-ions attirés par le colloïde tout en étant repoussés par ceux de la couche de Stern. Lorsqu'une particule et un liquide sont en mouvement relatif,

la couche de Stern et une partie de la couche diffuse sont solidaires et entraînées par la particule. L'autre partie de la couche diffuse et le reste de la solution restent immobiles. Le plan dit de cisaillement sépare les parties mobiles et immobiles de la solution. Lors du déplacement des particules, le potentiel zêta ζ est défini comme étant la différence de potentiel entre le plan de cisaillement et la solution électriquement neutre (Figure 3.10).

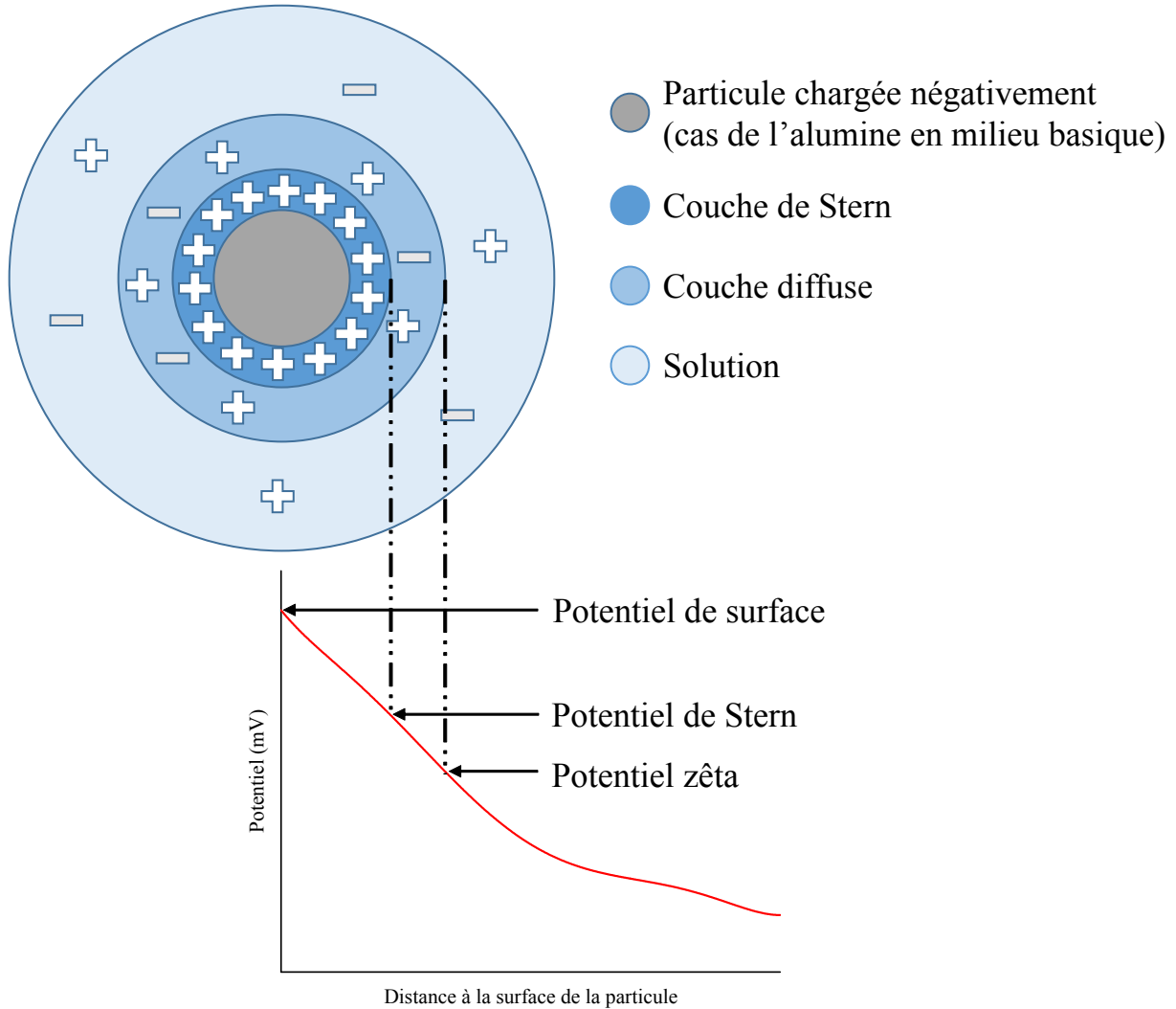


FIGURE 1.8 – Représentation schématique du modèle de la double couche.

L'équation 1.2 d'Henry permet d'obtenir le potentiel zêta grâce à la mobilité électrophorétique (Équation 1.3) des particules en suspension soumises à un champ électrique [15].

$$U_e = \frac{\epsilon \zeta f(\kappa_a)}{6\pi\eta} \quad (1.2)$$

$$U_e = \frac{V_e}{E} \quad (1.3)$$

avec U_e ($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) la mobilité électrophorétique, V_e ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) la vitesse des particules, E ($\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$), ϵ ($\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$) la constante diélectrique de la phase continue, ζ le potentiel zêta (V), $f(\kappa_a)$ la fonction de Henry, κ_a est le produit de l'inverse de la longueur de Debye-Hückel et du rayon des particules et η ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) la viscosité dynamique de la phase continue. La fonction de Henry dépend du milieu dans lequel la mesure du potentiel zêta

est effectuée. La théorie la moins courante est l'approximation de Hückel [$f(\kappa_a) = 1$] selon laquelle les particules ont une taille de quelques nanomètres. La théorie la plus courante, et qui sera celle utilisée au cours de cette thèse, est l'approximation de Smolushowski [$f(\kappa_a) = 1, 5$] selon laquelle :

- les mesures sont réalisées en milieux aqueux ;
- la taille des particules est supérieure à $0,2 \mu\text{m}$;
- les concentrations en sels sont supérieures à $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

En pratique une faible valeur absolue du potentiel zêta caractérise l'agrégation des particules alors que des valeurs absolues supérieures à 30 mV témoignent des conditions optimales en privilégiant les interactions électrostatiques répulsives.

En plus du potentiel zêta, l'étude du comportement rhéologique des suspensions est indispensable à la mise en forme des matériaux.

2.7.2 Mesure rhéologique

Le comportement rhéologique des suspensions de coulage est très influencé par les constituants organiques. Un comportement de type rhéofluidifiant avec une faible contrainte seuil est recherché pour le coulage. Il se caractérise par la diminution de la viscosité de la suspension lors de l'application du cisaillement. Les molécules initialement emmêlées, s'étirent et s'orientent parallèlement à la force d'entraînement. Cette orientation contribue à l'étalement de la suspension tout en abaissant sa viscosité. Une fois le cisaillement terminé, la viscosité augmente jusqu'à atteindre sa valeur initiale. La figure 2.14 montre les différents comportements rhéologiques typiques des suspensions céramiques.

Les mesures de rhéologie en écoulement sur les suspensions de coulage en bande sont effectuées avec des mesures en rotation. Des géométries de types cône-plan ou plan-plan peuvent être utilisées pour réaliser ces mesures. Plusieurs lois peuvent être adoptées pour modéliser les courbes obtenues. La loi de Herschel-Bulkley (Équation 1.4) est particulièrement adaptée pour modéliser le comportement rhéologique de suspensions composées de longues chaînes de polymères avec une contrainte seuil [16] :

$$\tau = \tau_s + k\dot{\gamma}^n \quad (1.4)$$

Avec τ (Pa) la contrainte, τ_s (Pa) la contrainte seuil de plasticité, k ($\text{Pa} \cdot \text{s}^n$) la consistance du fluide, $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) le taux de cisaillement et n l'indice d'écoulement traduisant l'écart par rapport au comportement Newtonien ($n = 1$, $n < 1$ et $n > 1$ correspondent respectivement à des comportements de type Bingham ou Newtonien, rhéofluidifiant et rhéoépaississant).

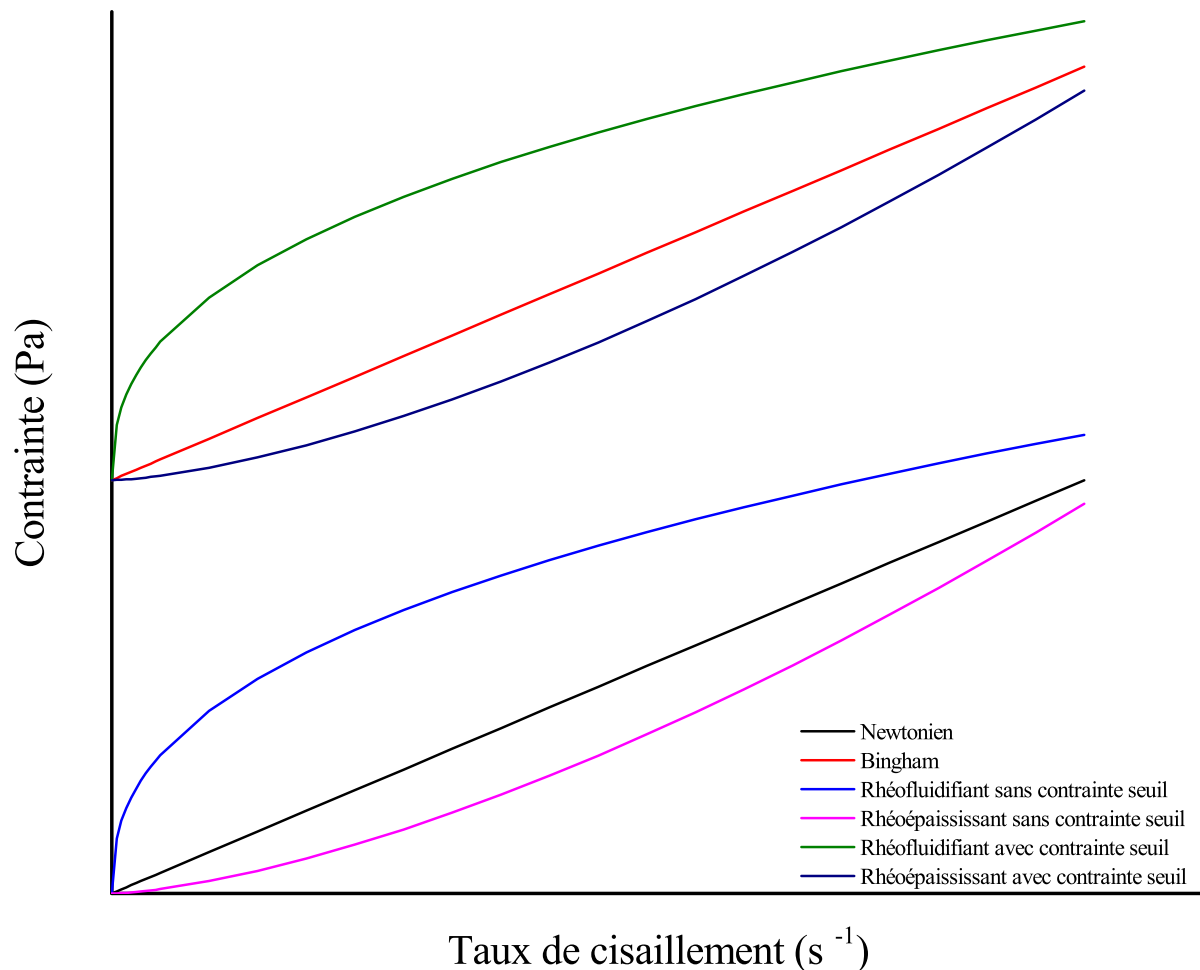


FIGURE 1.9 – Taux de cisaillement en fonction de la contrainte pour différents types de fluides.

3 Systèmes actuellement utilisés

Cette partie a pour but de décrire quelques systèmes poudre / solvant / dispersant / liant / plastifiant qui peuvent être trouvés dans la littérature. Dans un premier temps les systèmes non-aqueux seront présentés et les systèmes aqueux seront abordés dans un second temps. Les avantages et inconvénients des différents systèmes seront discutés.

3.1 Les systèmes non-aqueux

Le tableau 1.3 dresse une liste non exhaustive des systèmes non-aqueux utilisés pour le coulage en bande de poudres variées.

Poudre	Solvant	Dispersant	Liant	Plastifiant	Application	Année	Réf.
Al_2O_3/ZrO_2	MEK/EtOH	Huile de poisson de Menhaden	PVB	PEG/DBP	Substrats composés	1986	[17]
AlN	MEK/EtOH (66/34)	Ester phosphorique	PVB	PEG/DBP (50/50 wt%)	Substrats	1992	[6]
Al_2O_3	MEK/EtOH	Emphos 2A	PVB	PEG/BBP	Micro-filtration Fabrication	1998	[18]
TiO_2	MEK/EtOH	PVB	PVB	DBP	de composites multicouches céramique/métal	2004	[19]
YSZ/NiO	MEK/EtOH	Trioléate de glycérol	PVB	PEG/BBP	Supports d'anodes pour SOFC	2008	[20]
$SiAlON$	MEK/EtOH (60/40)	STPP	PVB	PEG	Tribologie	2011	[21]
$La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$	MEK/EtOH (60/40)	Ester phosphorique	MMA	DBP	Gaz de synthèse	2013	[22]
$YAG, Nd : YAG$	EtOH/Xylene (50/50)	Huile de poisson de Menhaden	PVB	PEG/BBP	Laser	2014	[23]
Al_2O_3	MEK/EtOH (66/34)	Ester phosphorique Huile de ricin phosphatée Huile de ricin	PVB	BBP	Céramiques hautes performances	2015	[24]
$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$	MEK/EtOH	PVP	PVB	DBP	Purification de gaz de combustion	2016	[25]
ZrO_2	MEK/Acétate d'éthyle (50/50)	Huile de ricin	PVB	DBP	Substrats	2017	[26]
YSZ/NiO	Toluene/EtOH	Triton	PVB	BBP/PEG	SOFC	2017	[27]

MEK : Ethylméthylcétone ; EtOH : Ethanol ; PVB : Poly(Butyral de Vinyle) ; PEG : PolyEthylène Glycol ; DBP : Phtalate de DiButyle ;
 BBP : Benzyle Butyle Phtalate ; YSZ : Y_2O_3 -stabilisé ZrO_2 ; STPP : Triphosphosphate de sodium ; MMA : Méthacrylate de Méthyle ;
 YAG : $Y_3Al_5O_{12}$; Nd : YAG : $Nd_{0.03}Y_{2.97}Al_5O_{12}$; PVP : PolyVinylPyrrolidone ;

TABLEAU 1.3 – Les systèmes non-aqueux présentés dans la littérature.

Composition

Le tableau 1.4 montre la composition moyenne d'une suspension de coulage en bande en milieu organique. La poudre est souvent introduite à hauteur de 50 à 70%_{massique} au sein de la suspension avec un 1 à 5%_{massique} de dispersant par rapport à la masse de poudre, ce qui représente 1 à 3%_{massique} dans la suspension totale. Le liant et le dispersant sont ajoutés à hauteur de 2 à 6%_{massique} dans des proportions quasiment équivalentes. Enfin, le solvant complète le reste de la suspension à hauteur de 15 à 30 %_{massique}. Suivant l'utilisation finale de la bande, des composants supplémentaires (tels que des agents porogènes) peuvent être ajoutés.

Composant	% _{massique}
Poudre	60 ± 10
Dispersant	2 ± 1
Liant	4 ± 2
Plastifiant	4 ± 2
Solvant	20 ± 10

TABLEAU 1.4 – Composition moyenne d'une suspension pour le coulage en bande en milieu organique

Solvants

L'éthanol est largement utilisé en tant que solvant en raison de sa constante diélectrique faible (24), sa capacité à mettre en suspension de nombreuses poudres, sa miscibilité à d'autres solvants et sa capacité à solubiliser de nombreux polymères et huiles. Il est souvent couplé avec un autre solvant, comme le butanone (également appelé méthyléthylcétone, MEK) pour contrôler le séchage de la bande. Le mélange MEK/éthanol (40/60 %_{vol}) est le plus employé en milieu organique. D'autres mélanges azéotropiques tels que MEK/acétate d'éthyle, toluène/éthanol ou éthanol/xylène sont utilisés, afin de contrôler la solubilité des autres constituants dans le solvant ainsi que sa vitesse d'évaporation. **Malheureusement, les solvants organiques présentent surtout une haute inflammabilité qui impose des conditions de manipulations particulières et, leur toxicité envers l'environnement et les humains ont poussé les chercheurs à développer des systèmes aqueux performants, présentés dans la section 3.2.**

Dispersants

Deux types de dispersants sont devenus des références au fil des années : les esters phosphoriques et les huiles de ricin et de poisson. En milieu organique, le mécanisme principal de dispersion des particules est la répulsion stérique. C'est pourquoi les huiles, telles que les huiles de poisson ou de ricin composées d'acide gras avec de longues chaînes carbonées (jusqu'à 18 carbones) sont souvent utilisées. L'avantage de ces huiles est leur origine naturelle, mais elles sont insolubles dans l'eau. Par conséquent, elles ne peuvent pas être utilisées dans le cadre de cette thèse. Des difficultés peuvent également être rencontrées pour la dispersion de certains oxydes spécifiques ou dans des solvants purs tels que l'éthanol ou le toluène. Les esters phosphoriques sont également très présents dans les systèmes organiques et sont reconnus pour disperser une large gamme d'oxydes

avec des taux de charge minérale élevés dans les suspensions. Le principal inconvénient de ces dispersants est l'éventuelle pollution au phosphore dans les pièces finales. La présence de phosphore peut détériorer les propriétés diélectriques ou optiques du matériau.

Liants

Le poly(butyracétate de vinyle) (ou PVB) est devenu la référence en tant que liant grâce à sa très grande solubilité dans les solvants organiques et à sa capacité à former un film de polymère après séchage qui assure une bonne cohésion entre les particules céramiques. Le PVB est majoritairement utilisé à des masses molaires comprises entre 40 000 et 70 000 g · mol⁻¹. Le PVB, qui est un polymère synthétique, est souvent employé dans l'industrie textile en tant que couche protectrice sur les tissus et aussi un des composants de la production de verres de sécurité.

Plastifiants

Deux types de plastifiants sont principalement utilisés en milieu organique : les phtalates et les glycols. Les phtalates, qui ont une unité aromatique, sont d'excellents plastifiants pour le PVB. L'inconvénient majeur des phtalates est leur haute toxicité. Le benzyle butyle phtalate (BBP) et le phtalate de dibutyle (DBP), qui sont toujours les plastifiants les plus utilisés en milieu organique, ont été classés comme substance cancérigènes, mutagènes, reprotoxiques (CMR de catégorie 1 ou 2) par l'Agence Européenne des Produits Chimiques (ECHA). Ils sont également suspectés d'être des perturbateurs endocriniens. Les glycols, et principalement le polyéthylène glycol (PEG), qui ont une structure aliphatique, ont été utilisés pour remplacer les phtalates. Cependant, le PEG montre des propriétés plastifiantes moins intéressantes que le DBP ou le BBP, et il est souvent couplé à l'un de ces deux composés.

Dangers liés à l'utilisation de ces produits

Le tableau 1.5 récapitule les dangers associés aux principales molécules utilisées en système organique selon la norme européenne CLP (*Classification, Labelling, Packaging*).

Molécule	Dangers	Molécule	Dangers
Éthanol		Ester phosphorique	 
MEK, Xylène, Acétate d'éthyle	 	Huiles de poisson et ricin	Pas de dangers
Toluène	  	PVB	Pas de dangers
		Polyéthylène glycol	Pas de dangers
		Phtalates	 

 : Danger pour le milieu aquatique ;
  : Sensibilisant, mutagène, cancérigène, reprotoxique ;
 : Toxique, irritant, sensibilisant, narcotique ;
  : Inflammable ;
  : Corrosif.

TABLEAU 1.5 – Dangers associés à l'utilisation de différentes molécules en système organique

Les solvants organiques sont extrêmement inflammables rendant de facto les suspensions céramiques inflammables. Il est donc nécessaire de tenir éloigner les suspensions de toutes sources de chaleur ou d'étincelles. De plus, une majeure partie des molécules utilisées en systèmes organiques présente des dangers pour l'homme et l'environnement. Cela varie des molécules irritables comme pour la MEK ou l'acétate d'éthyle jusqu'aux molécules cancérigènes comme le toluène ou les phtalates. Ces problématiques ont alors poussé les chercheurs à développer de nouvelles suspensions en voie aqueuse plus sûres et moins dangereuses pour les hommes et l'environnement.

3.2 Les systèmes aqueux

Le tableau 1.6 dresse une liste non exhaustive des systèmes aqueux utilisés pour le coulage en bande de différentes poudres. L'eau est alors employée comme solvant.

Poudre	Dispersant	Liant	Plastifiant	Application	Année	Réf.
Mullite	PAA	Latex de polymères acryliques	PPG	Électronique	1991	[28]
Al_2O_3	PAA	HPMC	Glycérol/PPG	Substrats	1993	[7]
Al_2O_3	PAA	Latex de polymères acryliques	-	Substrats	1998	[29]
Al_2O_3	PAA	Latex de polymères acryliques	-		1999	[30]
		PVOH	PEG	-		
		HPMC	PEG			
YSZ	PAA	Latex de polymères acryliques	-	SOFC	2003	[31]
YSZ	PAA	PVOH	Glycérol	Substrats	2008	[32]
YSZ	PAA	Copolymère acrylique styrène	-	SOFC	2013	[33]
YAG	PAA	PVOH	PEG	Laser	2013	[34]
LSM	PAA	Latex de polymères acryliques	-	Cathode de SOFC	2013	[35]
YSZ	PAA	Polyacrylate	PEG	SOFC	2015	[36]
Al_2O_3	PAA	PVOH	PEG	Céramique transparente pour lampe à sodium	2016	[37]
ZnO	PAA	PVOH	PEG	Varistance	2018	[38]

PAA : Polyacrylate d'ammonium ; HPMC : Hydroxypropylméthylcellulose ; PPG : Polypropylène glycol ; PEG : Polyéthylène glycol ;
PVOH : Alcool polyvinylique ; YSZ : Y_2O_3 -stabilisé ZrO_2 ; YAG : $Y_3Al_5O_{12}$;

TABLEAU 1.6 – Les systèmes aqueux présentés dans la littérature.

Compositions

Pour les systèmes aqueux, il est nécessaire de distinguer les compositions à base de liant cellulosique des autres compositions. Le tableau 1.7 montre des compositions moyennes de suspensions aqueuses de coulage en bande dans les deux cas de figure.

	Liant non-cellulosique	Liant cellulosique
Composant	% _{massique}	% _{massique}
Poudre	60 ± 10	40 ± 5
Dispersant	$0,6 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$
Liant	7 ± 2	2 ± 1
Plastifiant	9 ± 2	3 ± 2
Eau	20 ± 10	50 ± 5

TABLEAU 1.7 – Compositions moyennes de suspensions aqueuses pour le coulage en bande à base de liant cellulosique et non-cellulosique

Pour les suspensions à base de liant non-cellulosique, la poudre représente en général entre 50 et 70%_m de la masse totale. Le dispersant est ajouté à hauteur d'environ 1%_m par rapport à la masse de poudre (ce rapport dépend principalement de la surface spécifique de la poudre). Par ailleurs, entre 5 et 9%_m de liant et entre 7 et 11%_m de plastifiant sont ajoutés. Enfin, l'eau représente près de 20%_m de la suspension. Pour les suspensions à base de liant cellulosique (comme l'hydroxypropylmethylcellulose, HPMC), la poudre céramique représente environ 40%_m. Le dispersant est également ajouté à hauteur d'environ 1%_m par rapport à la masse de poudre. Le liant cellulosique est utilisé à environ 2%_m pour 2 à 5%_m de plastifiant. Finalement, l'eau représente environ 50%_m de la masse de la suspension.

Dispersants

En milieu aqueux, les sels de polyacrylate, qui développent des répulsions électrostatiques, sont devenus des références au fil des années. Le Darvan C-N (anciennement Darvan C) qui est un polyméthacrylate d'ammonium de la société Vanderbilt Minerals (USA) est notamment devenu un des dispersants de référence pour l'élaboration de suspensions céramiques aqueuses.

Liants

Trois principaux types de liants sont employés en milieu aqueux : les latex de polymères acryliques, l'alcool polyvinylique (PVOH) et les liants cellulosiques. Les latex de polymères acryliques sont des liants très utilisés, car ils possèdent de longues chaînes de polymères qui forment des films avec une résistance mécanique intéressante. Ils sont également très solubles dans l'eau et ne laissent pas de résidus lors de leur pyrolyse (que ce soit en atmosphère neutre ou réductrice). Cependant, des études ont montré que les acryliques dissous dans l'eau ont des effets négatifs sur l'environnement et plus particulièrement sur les poissons [39].

L'alcool polyvinylique (PVOH) forme aussi un film de polymère résistant conférant des propriétés mécaniques satisfaisantes aux bandes crues. Cependant, il est nécessaire de chauffer l'eau pour dissoudre totalement le PVOH rendant sa mise en œuvre plus complexe que celle des acryliques. De plus, une atmosphère réductrice (oxygène ou air) est

conseillée afin d'éliminer les résidus de carbone (qui sont éliminés sous forme de CO ou CO_2 grâce à l'oxygène) et obtenir une pyrolyse totale du PVOH. Les poudres nécessitant un traitement thermique sous atmosphère neutre ne peuvent donc pas être mises en forme avec le PVOH. Enfin, des liants cellulosiques d'origine naturelle (principalement l'hydroxypropylméthylcellulose, HPMC aussi appelée hypromellose) ont été testés afin de produire des suspensions plus respectueuses de l'environnement et des opérateurs. L'hypromellose, notamment utilisée dans l'industrie alimentaire en tant qu'épaississant ou dans l'industrie pharmaceutique, est un polymère capable de former un film après séchage. À la différence de la cellulose, l'hypromellose est soluble dans l'eau. Cependant, l'utilisation de liants cellulosiques dans des suspensions céramiques comporte de nombreux inconvénients et limite considérablement leur utilisation :

- les propriétés épaississantes de la cellulose vont à l'encontre du procédé du coulage en bande qui nécessite des suspensions fluides ;
- la mise en œuvre de liants cellulosiques nécessite une grande quantité d'eau rendant le séchage de la bande beaucoup plus long, une sensibilité au craquèlement accrue ainsi qu'un retrait plus important ;
- le taux de charge dans la suspension est limité (inférieur d'environ 20% aux suspensions "classiques"), ce qui peut augmenter le taux de porosité après frittage.

De plus, les liants cellulosiques sont certes issus de la cellulose, qui est un produit naturel, mais nécessitent des transformations chimiques pour les rendre solubles. Par exemple, pour obtenir l'hypromellose (HPMC), la cellulose est traitée avec du chlorométhane et de l'oxyde de propylène, deux produits cancérigènes.

Enfin, l'alcool polyvinylique et l'HPMC partagent un inconvénient commun : peu de plastifiants sont compatibles avec ces deux liants.

Plastifiants

Les latex de polymères acryliques sont généralement plastifiés par d'autres latex de polymères acryliques avec une température de transition vitreuse (T_g) plus faible. Le liant et le plastifiant sont alors introduits sous forme de mélange. L'alcool polyvinylique et l'hydroxypropylméthylcellulose sont quant à eux plastifiés par des glycols (principalement le polyéthylène glycol) ou du glycérol. Le glycérol a l'avantage d'être un sous-produit de la réaction de saponification, dont le but premier est de fabriquer du savon à partir de matières grasses animales ou végétales.

Dangers liés à l'utilisation de ces produits

La majorité des produits utilisés en système aqueux ne présente pas de dangers particuliers selon la norme CLP.

Il devient alors intéressant de comparer les avantages et inconvénients des systèmes, et d'étudier le protocole commun de formulation des différentes compositions.

3.3 Comparaison des systèmes

3.3.1 Protocole de formulation

Le protocole généralement utilisé pour réaliser les suspensions est commun à tous les systèmes. La figure 1.10 détaille les différentes étapes.

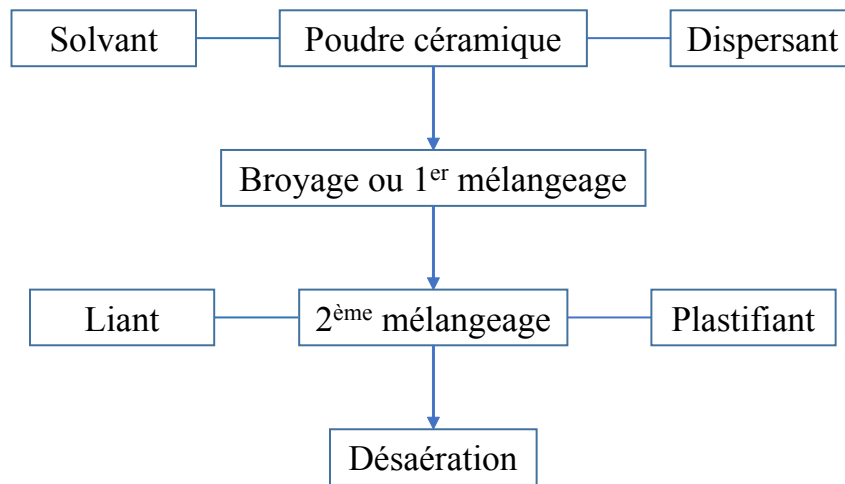


FIGURE 1.10 – Protocole de formulation commun aux systèmes à base de solvants organiques et aqueux

Ce protocole se déroule en deux étapes. La première étape consiste à broyer la poudre céramique avec le solvant et le dispersant afin d'éviter toute concurrence entre celui-ci et les autres additifs. Puis dans une deuxième étape, le liant et le plastifiant sont ajoutés et mélangés à la suspension obtenue à l'étape précédente. L'étape de désaération est ensuite effectuée.

3.3.2 Avantages et inconvénients des différents systèmes

Le tableau 1.8 liste les avantages et les inconvénients des différents systèmes.

Du point de vue des performances, cette comparaison montre que les compositions à base de solvants organiques donnent les meilleures vitesses de séchage et une sensibilité au craquellement réduite par rapport aux suspensions aqueuses. Les taux de charge sont quasiment similaires pour les suspensions à base de solvants organiques et les suspensions aqueuses sans liant cellulosique induisant un retrait entre 10 et 20% de l'épaisseur initiale de la bande. Pour les suspensions aqueuses à base de liant cellulosique, le taux de charge est plus faible, ce qui induit un retrait au séchage plus important (jusqu'à 70% de l'épaisseur initiale de la bande). De plus, ces suspensions nécessitent une quantité importante d'eau qui augmente leur sensibilité au craquellement et réduit leur vitesse de séchage. Enfin, les densités maximales obtenables après frittage sont quasiment identiques pour toutes les suspensions entre 95 et 99%.

Du point de vue sécurité, respect de l'environnement et des hommes, les suspensions à base de solvants organiques sont plus dangereuses à cause de leur haute inflammabilité nécessitant des précautions d'usage plus drastiques que pour les suspensions aqueuses. De plus, les molécules utilisées en systèmes organiques sont globalement plus nocives

	Système à base de solvant organique	Système aqueux liant non-cellulosique	Système aqueux liant cellulosique
Taux de charge			
Vitesse de séchage de la bande			 
Sensibilité au craquellement			 
Densité finale	 	 	 
Inflammabilité de la suspension			
Nocivité envers l'opérateur	 		 
Nocivité envers l'environnement	 		

TABLEAU 1.8 – Avantages et inconvénients des différents systèmes

pour l'environnement et présentent plus de risques envers la santé des opérateurs que celles utilisées en milieu aqueux. Les suspensions aqueuses représentent donc une première avancée dans le respect de l'environnement et de la santé humaine.

3.4 Bilan

Cet état de l'art met en exergue la nécessité et l'intérêt de limiter d'avantage l'impact environnemental du procédé. C'est d'ailleurs l'objet et la motivation de cette thèse car à l'heure actuelle il n'existe pas de systèmes exempts d'additifs issus de la pétrochimie. Les suspensions à base de liant cellulosique sont une première étape vers le remplacement de ces additifs mais sont encore formulées avec des dispersants et/ou plastifiants issus de ressources fossiles. D'autre part, la mise en place de la norme REACH (*Registration, Evaluation, Autorization and Restriction of Chemicals*), qui vise à terme l'interdiction des molécules les plus toxiques, pourrait limiter l'utilisation de certains de ces produits.

Il pourrait alors être intéressant de développer des **formulations composées de produits issus de ressources renouvelables ne nécessitant peu ou pas de transformation(s) chimique(s), ne présentant aucun risque pour la santé des opérateurs et l'environnement, et n'ayant aucune restriction d'usage de la part de la réglementation REACH**. L'objectif de cette thèse est donc de développer des formulations pour le coulage en bande composées d'additifs bio-sourcés (principalement d'origine végétale) ayant les mêmes performances que les systèmes aqueux actuels. De plus, un aspect peu investigué dans la littérature a été étudié au cours de cette thèse : il s'agit de l'influence de l'ordre d'introduction des constituants sur le comportement rhéologique des suspensions.

4 Objectif : vers un système aqueux 100% bio-sourcé

Selon l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie [40] (*ADEME*), un produit bio-sourcé est un produit non-alimentaire, partiellement ou totalement issu de la biomasse. Les produits bio-sourcés incluent les produits à haute valeur tels que ceux issus de la chimie fine (pharmaceutiques, parfums, additifs alimentaires, etc...), ainsi que les produits de spécialité (lubrifiants, détergents, etc...), ou encore les produits de commodité (polymères, intermédiaires chimiques, etc...). Le concept exclut les produits bio-sourcés traditionnels utilisés comme source d'énergie (par exemple le bois de chauffage). Les composés utilisés au cours de cette thèse sont majoritairement issus de la chimie du végétal. Il semble alors profitable de s'intéresser à la chimie verte et à la chimie du végétal dans l'industrie chimique.

4.1 La chimie verte et la chimie du végétal dans l'industrie chimique

La chimie verte (ou chimie durable) (Figure 1.11) est une approche qui vise à diminuer, voire éliminer les impacts sanitaires et environnementaux des pratiques chimiques et qui contribue également à réduire ceux des autres industries ou secteurs applicatifs.

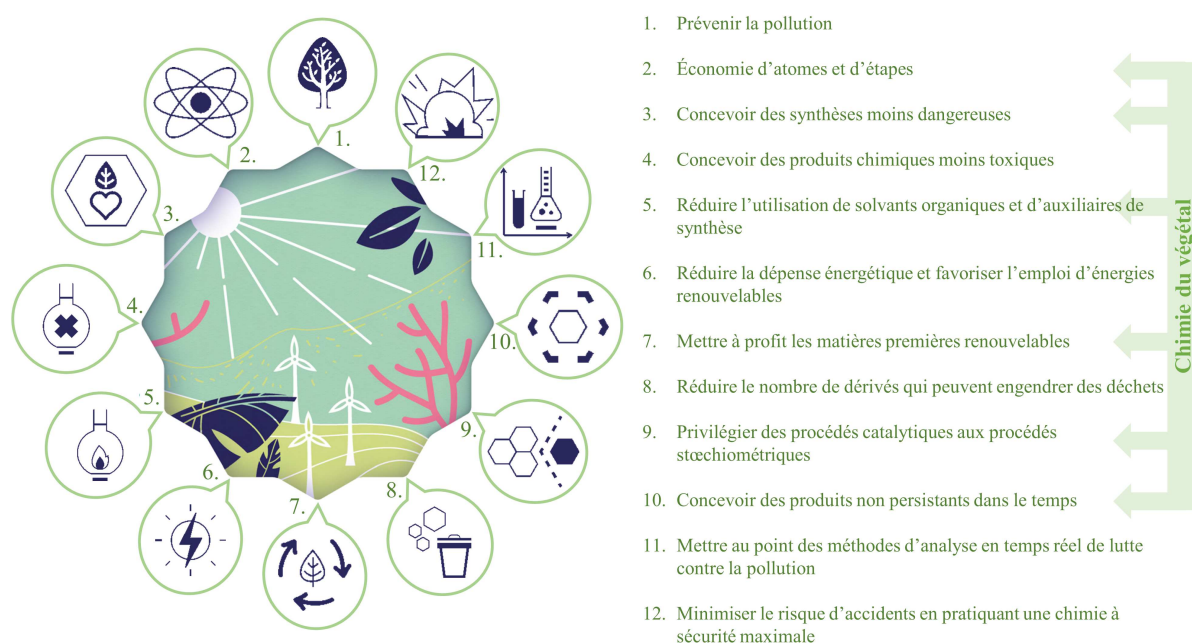


FIGURE 1.11 – Les 12 principes de la Chimie Verte [41]

Dans ce cadre, les procédés de la chimie verte visent à limiter l'empreinte environnementale de l'industrie chimique elle-même. Bien que l'industrie chimique française ait diminué de 50% ses émissions de CO_2 depuis 1990, l'enjeu reste important, puisqu'elle représentait encore près de 25% des consommations en énergie de l'industrie en France [42]. Par ailleurs, la croissance annuelle du marché français de la chimie verte s'est élevée à 8% en 2016 et 2017. De plus, l'Union des Industries Chimiques, rebaptisée récemment France

Chimie (<http://www.francechimie.fr>), qui regroupe 2 600 entreprises françaises de la chimie et 230 000 employés, s'est engagée à porter la proportion de matières bio-sourcées dans la fabrication de produits chimiques à 20% en 2020. La filière des produits bio-sourcés pourrait ainsi représenter 13 000 nouveaux emplois directs et 32 000 emplois indirects à l'horizon 2020. Enfin, pour répondre aux besoins de l'accroissement démographique sur la période 2012-2020, le Programme des Nations-Unies pour l'Environnement (PNUE) a estimé la croissance de l'industrie chimique à 25% en Amérique du Nord/Europe occidentale, à 35% dans les économies européennes émergentes et à 45% pour l'Asie et le Pacifique. Représentant 5 à 10% de l'industrie chimique, la chimie verte devrait connaître la même dynamique positive. Sur la même période, le marché des produits bio-sourcés pourrait même connaître plus qu'un doublement de son chiffre d'affaires, passant de 135 milliards à 340 milliards d'euros [43].

Au sein du large périmètre de la chimie verte, la chimie des produits bio-sourcés amène les bouleversements les plus profonds par rapport à la chimie traditionnelle, reposant essentiellement sur le pétrole. Plus précisément, cinq types de produits issus de la chimie du bio-sourcé se développent : les agromatériaux, les biocarburants, les produits simples bio-sourcés (solvants, tensioactifs, résines, etc.), les produits formulés bio-sourcés (peintures, cosmétiques, lubrifiants, etc.) et les matières premières "vertes" de la chimie utilisées comme intermédiaires. La fabrication de ces produits s'appuie sur des biotechnologies industrielles, les plus utilisées d'entre elles étant la biocatalyse et la fermentation.

La figure 1.12 montre le taux de pénétration des produits bio-sourcés dans différents marchés selon l'ADEME [44] en 2015 en France.

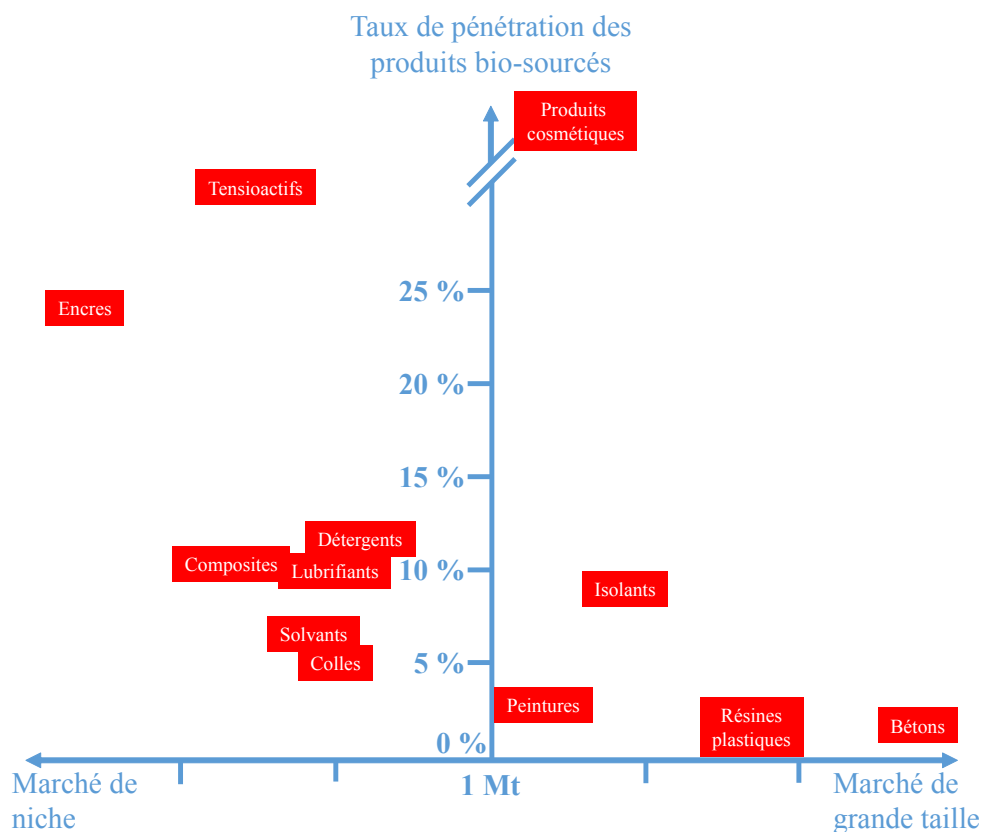


FIGURE 1.12 – Taux de pénétration des produits bio-sourcés dans différents marchés.

Le marché dans lequel les produits bio-sourcés sont les plus présents est celui de la cosmétique. Les produits bio-sourcés dans les marchés des composites et des lubrifiants sont bien développés et augmentent fortement depuis 5 ans. À contrario, les peintures, les résines plastiques et les bétons, qui sont des marchés de grande taille, sont encore peu pénétrés par les produits bio-sourcés et représentent un potentiel de développement intéressant pour cette filière.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux produits bio-sourcés d'origine végétale. La chimie du végétal constitue l'un des 12 principes de la chimie verte. Elle repose sur l'utilisation de ressources végétales en remplacement de ressources fossiles, pour la fabrication de produits à destination de la chimie et de ses marchés / secteurs d'application [41]. Les végétaux ont en effet l'avantage d'être renouvelables, ce qui permet de réduire la dépendance aux matières premières fossiles et de contribuer à la réduction globale des émissions de gaz à effet de serre.

L'objectif à très long terme, au-delà de ce travail de thèse à caractère exploratoire, est donc d'introduire des produits bio-sourcés dans le marché des céramiques techniques. Ainsi, des molécules issues du végétal vont être obtenues auprès d'agro-industries et vont être testées pour la formulation de suspensions céramiques adaptées au procédé du coulage en bande.

4.2 Objectif de la thèse

Le coulage en bande a été choisi comme procédé de mise en forme dans ce travail de thèse car la suspension de coulage présente des contraintes rhéologiques fortes avec une teneur en substances organiques élevée (de 10 à 20 %_{massique}) par rapport à d'autres procédés comme le pressage. Ainsi, le but de cette thèse est de réaliser de nouvelles suspensions céramiques, concentrées en alumine, à base d'additifs bio-sourcés. Les suspensions doivent avoir un comportement rhéologique adapté au procédé de coulage en bande ainsi qu'un faible impact environnemental. L'objectif de ces travaux est, dans un premier temps, d'identifier des molécules bio-sourcées pouvant jouer le rôle de dispersant, liant ou plastifiant avec les mêmes performances que les molécules pétro-sourcées. Ces molécules sont alors caractérisées par des mesures de rhéologie, de potentiel zêta, de microbalance, et par des analyses thermogravimétriques et chimiques. Les spécificités de ces molécules (notamment les poids moléculaires et les charges sur les chaînes) ont amené à étudier l'influence de l'ordre d'introduction des additifs afin de pouvoir optimiser le système. Finalement, dans un dernier temps, les densités et les propriétés mécaniques des bandes obtenues ont été mesurées.

Résumé

Le procédé de coulage en bande est un procédé qui permet de fabriquer de larges et fines bandes de céramiques très utiles dans le domaine de la microélectronique ou dans les domaines nécessitant des membranes (membrane pour la séparation des gaz, pile à combustible à oxyde solide, etc...).

Le procédé de coulage en bande nécessite l'utilisation d'additifs (principalement solvant, dispersant, liant et plastifiant) pour la mise en forme des bandes. La plupart de ces additifs sont issus de la pétrochimie qui est une ressource épuisable. De plus, certains de ces additifs présenteraient des risques pour la santé des opérateurs et l'environnement. L'objectif de cette thèse est donc d'identifier et de caractériser des produits bio-sourcés issus de ressources renouvelables capables de substituer les additifs actuels. Les suspensions, formulées avec un protocole spécifique et adaptées au coulage en bande, devront conduire à des bandes crues flexibles et manipulables, et à des bandes frittées denses. Le matériau céramique étudié au cours de ces travaux de thèse est l'alumine.

Bibliographie

- [1] G. N. Howatt. Method of producing high dielectric high insulation ceramic plates, January 1952. URL <https://patents.google.com/patent/US2582993>. US Patents No. 2582993.
- [2] G. N. Howatt, R. G. Breckenrid, and J. M. Brownlow. Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors. *Journal of the American Ceramic Society*, 30(8) :237–242, 1947. doi:[10.1111/j.1151-2916.1947.tb18889.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1947.tb18889.x).
- [3] E. Portuguez. *Gouttes millimétriques d'eau en milieu confiné : comportement au cours du séchage*. PhD thesis, Université de Limoges, Décembre 2016. URL <https://www.theses.fr/199183880>.
- [4] R. E. Mistler and E. R. Twiname. *Tape Casting : Theory and Practice*. The American Ceramic Society, 2000. ISBN 1574980297.
- [5] Keko Equipment. URL <http://www.keko-equipment.com/Casting.php>.
- [6] T. Chartier, E. Streicher, and P. Boch. Preparation and characterization of tape cast aluminum nitride substrates. *Journal of the European Ceramic Society*, 9(3) : 231–242, 1992. doi:[10.1016/0955-2219\(92\)90009-3](https://doi.org/10.1016/0955-2219(92)90009-3).
- [7] T. Chartier and A. Bruneau. Aqueous tape casting of alumina substrates. *Journal of the European Ceramic Society*, 12(4) :243–247, 1993. doi:[10.1016/0955-2219\(93\)90098-C](https://doi.org/10.1016/0955-2219(93)90098-C).
- [8] M. Descamps, G. Moreau, M. Mascart, and B. Thierry. Processing of aluminium nitride powder by the tape-casting process. *Journal of the European Ceramic Society*, 13(3) :221–228, 1994. ISSN 09552219. doi:[10.1016/0955-2219\(94\)90030-2](https://doi.org/10.1016/0955-2219(94)90030-2).
- [9] Bernard Schwartz. Review of multilayer ceramics for microelectronic packaging. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 45(10) :1051–1068, 1984. ISSN 00223697. doi:[10.1016/0022-3697\(84\)90048-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(84)90048-9).
- [10] Z. Yuping, J. Dongliang, and P. Greil. Tape casting of aqueous Al_2O_3 slurries. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(11) :1691–1697, 2000. doi:[10.1016/S0955-2219\(00\)00043-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00043-1).
- [11] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, and M. Cassir. Piles à combustible. *Techniques de l'ingénieur*, Août 2000.
- [12] L. Guironnet. *Compréhension de l'influence des paramètres micro et nano structuraux sur les performances électrochimiques de conducteurs mixtes*. PhD thesis, Université de Limoges, Novembre 2017. URL <http://www.theses.fr/2017LIM00077>.

- [13] P. Boch and T. Chartier. Alumina, mullite and spinel, zirconia. In *Ceramic Materials Processes, Properties and Applications*, chapter 6, pages 199–231. Hermes Science Publications, 2001. ISBN 9781905209231.
- [14] The International Aluminium Institute. Alumina production, 2017. URL <http://www.world-aluminium.org/statistics/alumina-production/>.
- [15] N. Houta. *Dispersion de phyllosilicates et processus de frittage de céramiques silicaté*. PhD thesis, Université de Limoges, Octobre 2015. URL <http://www.theses.fr/2017LIM00077>.
- [16] M. Jabbari, R. Bulatova, A. I.Y. Tok, C. R.H. Bahl, E. Mitsoulis, and J. H. Hat-tel. Ceramic tape casting : A review of current methods and trends with em-phasis on rheological behaviour and flow analysis. *Materials Science and En-gineering B : Solid-State Materials for Advanced Technology*, 212 :39–61, 2016. doi:[10.1016/j.mseb.2016.07.011](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.07.011).
- [17] P. Boch, T. Chartier, and M. Huttepain. Tape casting of Al_2O_3/ZrO_2 laminated composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 69(8) :C–191–C–192, 1986. doi:[10.1111/j.1151-2916.1986.tb04836.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb04836.x).
- [18] Nandini Das and Himadri S. Maiti. Formatation of pore structure in tape-cast alumina membranes - Effects of binder content and firing temperature. *Journal of Membrane Science*, 140(2) :205–212, 1998. ISSN 03767388. doi:[10.1016/S0376-7388\(97\)00282-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00282-2).
- [19] Zhang Jingxian, Jiang Dongliang, Lars Weisensel, and Peter Greil. Binary solvent mixture for tape casting of TiO_2 sheets. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(1) :147–155, 2004. ISSN 09552219. doi:[10.1016/S0955-2219\(03\)00340-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00340-6).
- [20] A. Sanson, P. Pinasco, and E. Roncari. Influence of pore formers on slurry com-position and microstructure of tape cast supporting anodes for SOFCs. *Jour-nal of the European Ceramic Society*, 28(6) :1221–1226, 2008. ISSN 09552219. doi:[10.1016/j.jeurceramsoc.2007.10.001](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.10.001).
- [21] A. Ceylan Ali, Ender Suvaci, and Hasan Mandal. Role of organic additives on non-aqueous tape casting of SiAlON ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(1-2) :167–173, 2011. doi:[10.1016/j.jeurceramsoc.2010.07.034](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.07.034).
- [22] P. M. Geffroy, A. Vivet, L. Nguyen, E. Blond, N. Richet, and T. Chartier. Elaboration of $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$ multilayer membranes by tape casting and co-firing for syngas application. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(10) :1849–1858, 2013. doi:[10.1016/j.jeurceramsoc.2013.02.027](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.02.027).
- [23] Lin Ge, Jiang Li, Zhiwei Zhou, Haiyun Qu, Manjiang Dong, Yan Zhu, Tengfei Xie, Wei Li, Min Chen, Huamin Kou, Yun Shi, Yubai Pan, Xiqi Feng, and Jingkun

- Guo. Fabrication of composite YAG/Nd :YAG/YAG transparent ceramics for planar waveguide laser. *Optical Materials Express*, 4(5) :1042, 2014. ISSN 2159-3930. doi:[10.1364/OME.4.001042](https://doi.org/10.1364/OME.4.001042).
- [24] Mingxian Yu, Jingxian Zhang, Xiaoguang Li, Hanqin Liang, He Zhong, Yinsheng Li, Yusen Duan, Dong Liang Jiang, Xuejian Liu, and Zhengren Huang. Optimization of the tape casting process for development of high performance alumina ceramics. *Ceramics International*, 41 :14845–14853, 2015. ISSN 02728842. doi:[10.1016/j.ceramint.2015.08.010](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.010).
- [25] Benoit Charlas, Cristine Grings Schmidt, Henrik Lund Frandsen, Kjeld Bøhm Andersen, Dino Boccaccini, Kent Kammer Hansen, Andreas Roosen, and Andreas Kaiser. Influence of pore former on porosity and mechanical properties of $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ electrolytes for flue gas purification. *Ceramics International*, 42(3) :4546–4555, 2016. ISSN 02728842. doi:[10.1016/j.ceramint.2015.11.147](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.147).
- [26] Qizheng Dong, Tianbin Zhu, Zhipeng Xie, Yao Han, and Di An. Optimization of the tape casting slurries for high-quality zirconia substrates. *Ceramics International*, 43 (18) :16943–16949, 2017. doi:[10.1016/j.ceramint.2017.09.099](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.099).
- [27] Sanghun Lee, Kunho Lee, Young hoon Jang, and Joongmyeon Bae. Fabrication of solid oxide fuel cells (SOFCs) by solvent-controlled co-tape casting technique. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(3) :1648–1660, 2017. doi:[10.1016/j.ijhydene.2016.07.066](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.066).
- [28] Nobuyuki Ushifusa and Michael J. Cima. Aqueous Processing of Mullite-Containing Green Sheets. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(10) :2443–2447, 1991. doi:[10.1111/j.1151-2916.1991.tb06782.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06782.x).
- [29] F. Doreau, G. Tari, C. Pagnoux, T. Chartier, and J. M. Ferreira. Processing of aqueous tape-casting of alumina with acrylic emulsion binders. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(4) :311–321, 1998. doi:[10.1016/S0955-2219\(97\)00144-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00144-1).
- [30] A. Kristoffersson, E. Roncari, and C. Galassi. Comparison of different binders for water-based tape casting of alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, 18 (14) :2123–2131, 1999. doi:[10.1016/S0955-2219\(98\)00165-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00165-4).
- [31] Marta Boaro, John M Vohs, Raymond J Gorte, and Martha Boaro. Synthesis of Highly Porous Yttria-Stabilized Zirconia by Tape-Casting Methods Synthesis of Highly Porous Yttria-Stabilized Zirconia by Tape-Casting Methods. *Journal of American Ceramic Society*, 86(3) :395–400, 2003. doi:[10.1111/j.1151-2916.2003.tb03311.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03311.x).
- [32] María P. Albano and Liliana B. Garrido. Aqueous tape casting of yttria stabilized zirconia. *Materials Science and Engineering A*, 420(1-2) :171–178, 2006. doi:[10.1016/j.msea.2006.01.059](https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.059).

- [33] Tomas Baquero, Jairo Escobar, Jorge Frade, and Dachamir Hotza. Aqueous tape casting of micro and nano YSZ for SOFC electrolytes. *Ceramics International*, 39(7) :8279–8285, 2013. doi:[10.1016/j.ceramint.2013.03.097](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.097).
- [34] Xuewei Ba, Jiang Li, Yubai Pan, Yanping Zeng, Huamin Kou, Wenbin Liu, Jing Liu, Lexiang Wu, and Jingkun Guo. Comparison of aqueous- and non-aqueous-based tape casting for preparing YAG transparent ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 577 :228–231, 2013. doi:[10.1016/j.jallcom.2013.04.209](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.209).
- [35] Laura Gómez, María Teresa Colomer, Jairo Escobar, and Rodrigo Moreno. Manufacture of a non-stoichiometric LSM cathode SOFC material by aqueous tape casting. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(6) :1137–1143, 2013. doi:[10.1016/j.jeurceramsoc.2012.12.002](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.12.002).
- [36] Martin Michálek, Gurdial Blugan, Thomas Graule, and Jakob Kuebler. Comparison of aqueous and non-aqueous tape casting of fully stabilized ZrO₂suspensions. *Powder Technology*, 274 :276–283, 2015. doi:[10.1016/j.powtec.2015.01.036](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.01.036).
- [37] Chunlin Zhou, Benxue Jiang, Jintai Fan, Xiaojian Mao, Liangjie Pan, and Yiguang Jiang. Translucent Al₂O₃ ceramics produced by an aqueous tape casting method. *Ceramics International*, 42(1) :1648–1652, 2016. doi:[10.1016/j.ceramint.2015.09.117](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.117).
- [38] Gririraj Manoharan, Murugan Karuppiiah, Niroj Kumar Sahu, and Kaliyan Hembram. High performance multi-layer varistor (MLV) from doped ZnO nanopowders by water based tape casting : Rheology, sintering, microstructure and properties. *Ceramics International*, 44(7) :7837–7843, 2018. doi:[10.1016/j.ceramint.2018.01.218](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.218).
- [39] Andreas P. Freidig, Henk J.M. Verhaar, and Joop L.M. Hermens. Comparing the potency of chemicals with multiple modes of action in aquatic toxicology : Acute toxicity due to narcosis versus reactive toxicity of acrylic compounds. *Environmental Science and Technology*, 33(17) :3038–3043, 1999. doi:[10.1021/es990251b](https://doi.org/10.1021/es990251b).
- [40] Agence de l’environnement et de la maîtrise de l’énergie. Feuille de route R&D de la filière Chimie du végétal, Avril 2011. URL <http://www.ademe.fr/feuille-route-rd-filiere-chimie-vegetal>.
- [41] M. Malacria, J.-P. Goddard, and C. Ollivier. Chimie et développement durable - infographie. *Techniques de l’ingénieur*, Mai 2017.
- [42] Union des Industries Chimiques. Contribution des industries chimiques au débat national sur la transition énergétique, 2013. URL <http://www.uic.fr/Actualites-et-publications/Publications/Contribution-des-industries-chimiques-au-debat-national-sur-la-transition-energetique>.
- [43] Direction Générale des Entreprises. Technologies clés 2020 - préparer l’industrie du futur, 2016. URL <https://www.entreprises.gouv.fr/politique-et-enjeux/technologies-cles-2020>.

- [44] Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie. Marchés actuels des produits biosourcés et évolutions à horizons 2020 et 2030, Avril 2015. URL <http://www.ademe.fr/marche-actuel-produits-biosources-evolutions-a-horizons-2020-2030>.

Sommaire

	Introduction	45
1	Matières premières	45
1.1	Alumine P172 SB	45
1.2	Dispersants	45
1.2.1	Darvan C-N	45
1.2.2	Lignosulfonate d'ammonium	46
1.2.3	Autres dispersants	47
1.2.4	Tests de sédimentation	48
1.3	Liants	48
1.3.1	Pectine de citron	49
1.3.2	Cellulose microcristalline	50
1.3.3	Psyllium	51
1.4	Plastifiant et agent anti-bulle	52
2	Caractérisation des matières premières	53
2.1	Détermination des masses molaires	53
2.1.1	Par mesure rhéologique via l'équation de Mark-Houwink	53
2.1.2	Par chromatographie d'exclusion stérique	55
2.2	Détermination du degré d'estérification de la pectine	57
2.3	Analyses thermique-différentielle et thermogravimétrique	57
3	Caractérisation des charges de surface des particules d'alumine	59
4	Caractérisations rhéologiques	60
4.1	Mesures en écoulement	61
4.2	Mesures dynamiques	62
5	Caractérisation de l'adsorption des additifs à la surface de l'alumine	63

5.1	Isothermes d'adsorption	63
5.2	Microbalance à cristal de quartz avec contrôle de la dissipation (QCM-D)	66
6	Coulage en bande	69
7	Caractérisations mécaniques des bandes	70
7.1	Essais mécaniques en traction	70
7.2	Mesures du taux de compacité des bandes frittées	70

Introduction

Cette thèse a pour objectif de formuler des suspensions aqueuses d'alumine à base d'additifs bio-sourcés adaptées au procédé de coulage en bande. Trois principaux types de caractérisations ont alors été menés :

1. la caractérisation des additifs bio-sourcés abordée dans le Chapitre 3 ;
2. la caractérisation des interactions mises en jeu au sein des suspensions Chapitre 4 ;
3. la caractérisation des suspensions, et bandes crues et frittées abordée dans le Chapitre 5.

Ce chapitre Matériels et Méthodes a donc pour but d'introduire, dans un premier temps, les matières premières utilisées et dans un second temps, de présenter les techniques de caractérisation mises en œuvre au cours de cette thèse.

1 Matières premières

Dans cette première section, les matières premières utilisées au cours de ces travaux sont présentées.

1.1 Alumine P172 SB

La matière première minérale employée au cours de cette thèse est l'alumine α de grade P172SB. Elle est produite par la société Altéo Alumina (Gardanne, France) grâce au procédé Bayer. Ses principales caractéristiques sont données dans le tableau 2.1.

Caractéristiques physiques	Valeur
Distribution en taille des particules D50	0,4 μm
Surface spécifique BET	7,5 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Caractéristiques chimiques	Valeur
Al_2O_3 (par différence)	99,7 %
Na_2O total	500 ppm
CaO	200 ppm
SiO_2	900 ppm
Fe_2O_3	150 ppm

TABLEAU 2.1 – Données fournisseurs des caractéristiques physico-chimiques de l'alumine P172SB

1.2 Dispersants

1.2.1 Darvan C-N

Un dispersant commercial est utilisé afin d'établir des comparaisons avec le dispersant bio-sourcé sélectionné. Il s'agit du Darvan C-N [®], qui est un polyméthacrylate d'ammonium dont la structure chimique est représentée en Figure 2.1, commercialisé par la société Vanderbilt Minerals (Norwalk, USA). Le Darvan C-N (anciennement Darvan C)

est largement reconnu dans la littérature pour ses propriétés de dispersion de poudres céramiques en milieu aqueux [1, 2]. En solution aqueuse, le groupe $COONH_4$ se dissocie, relargue des ions NH_4^+ en solution et forme la fonction COO^- , qui va interagir avec l'alumine. Les forces répulsives développées par ce dispersant sont alors électrostatiques.

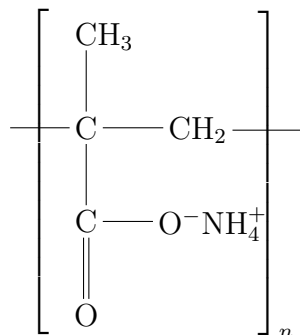


FIGURE 2.1 – Structure du Darvan C-N

1.2.2 Lignosulfonate d'ammonium

Le dispersant bio-sourcé sélectionné est le lignosulfonate d'ammonium. Sa structure est représentée en Figure 2.2. Megiatto et al. [3] ont mis en évidence les propriétés dispersives du lignosulfonate d'ammonium pour l'alumine en système aqueux. Les lignosulfonates sont des polyélectrolytes anioniques (ce qui leur permet d'avoir des propriétés dispersives) solubles dans l'eau qui sont des résidus récupérés au cours de la mise en pâte du bois. Au cours de celle-ci, une solution aqueuse contenant du dioxyde de soufre et un sel d'acide sulfureux est utilisée pour décomposer les liaisons des polysaccharides. Selon la base utilisée pour la mise en pâte, divers lignosulfonates tels que les lignosulfonates d'ammonium, de magnésium, de calcium, de sodium peuvent être produits. Ils peuvent être isolés des liqueurs de pâtes à papier par différentes méthodes comme la précipitation dans un alcool ou l'ultrafiltration [4].

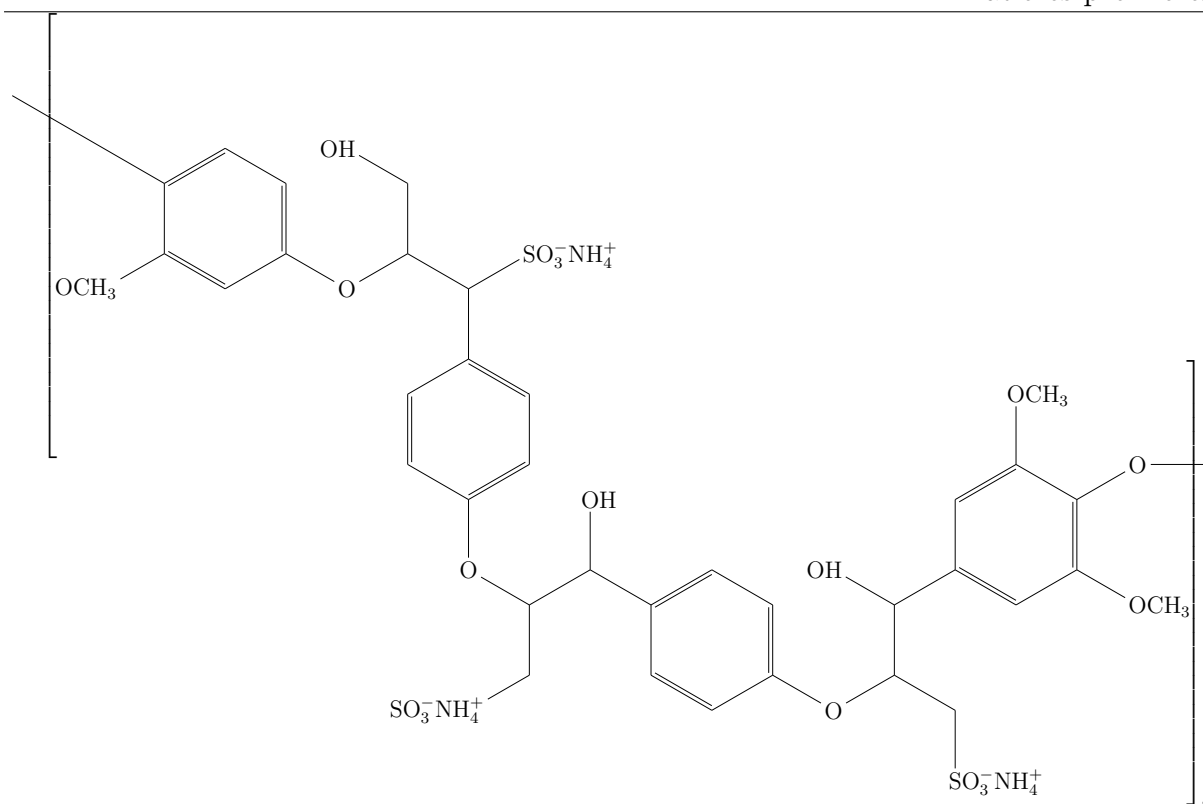


FIGURE 2.2 – Structure du Lignosulfonate d'ammonium

Pour cette thèse, du lignosulfonate d'ammonium issu du pin maritime des Landes a été obtenu auprès de la société *Tembec Avébène* (Tartas, France).

1.2.3 Autres dispersants

D'autres dispersants commerciaux, utilisés dans l'industrie céramique et de la peinture, ont été commandés afin de comparer l'efficacité de dispersion du lignosulfonate d'ammonium par rapport à ces produits. Le tableau 2.2 regroupe les différents dispersants utilisés :

Nom commercial	Fournisseur	Données fournisseur	% de matière active
LP-C 22092	Byk	Polyacrylate d'ammonium	42 %
LP-C 22116	Byk	Solution d'un copolymère à blocs à haut poids moléculaire avec des groupes fonctionnels	40 %
LP-C 22134	Byk	Copolymère structuré	40 %
TEGO Dispers 653	Evonik	Polyéther modifié possédant des groupes ayant une affinité pour les pigments	35 %
TEGO Dispers 755 W	Evonik	Solution aqueuse d'un polymère modifié avec des groupes ayant des affinités pour les pigments	40 %
TEGO Dispers 757 W	Evonik	Solution aqueuse d'un polymère modifié avec des groupes ayant des affinités pour les pigments	40 %
Borchi Gen ND Plus	OMG Borchers	Dispersant et agent mouillant amphiphile et ionique	100 %
Stepfac TSP PE	Stepan Europe	Phosphate de polyarylphténol éthoxylé	100 %
Zelec P132	Stepan Europe	Ester d'acide phosphorique	100 %
Nuosperse FX 504	Elementis Specialities	Sel d'ammonium d'un acide carboxylique	30 %
Nuosperse FX 508	Elementis Specialities	Sel d'ammonium d'un acide carboxylique	50 %

TABLEAU 2.2 – Liste des dispersants testés

1.2.4 Tests de sédimentation

Un test de sédimentation a été effectué pour chaque dispersant précédemment présenté afin d'avoir une idée sur leur efficacité de dispersion de l'alumine P172 SB comme présenté sur la figure 3.8. Pour cela, 3 g d'alumine sont introduits dans un tube à essai avec 0,1 % de matière active de dispersant par rapport à la masse d'alumine (soit 0,3 g). Puis de l'eau distillée est ajoutée jusqu'à environ 1 cm du haut du tube. Enfin les tubes sont mis 5 min aux ultrasons. Les hauteurs des dépôts de sédimentation H sont mesurées après 50 heures.

Plus la hauteur du dépôt de sédimentation H est faible, plus le dispersant est efficace.

1.3 Liants

Trois polysaccharides naturels sont utilisés au cours de cette thèse. Il s'agit de la pectine de citron, du psyllium et de la cellulose microcristalline. Ces molécules ont été

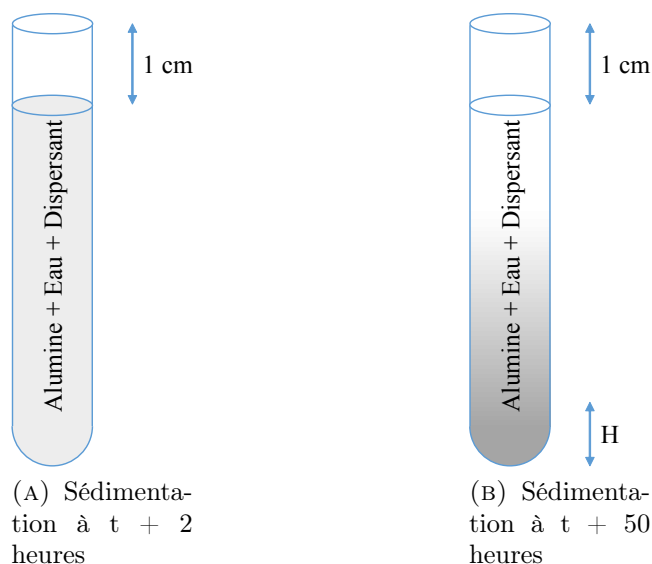


FIGURE 2.3 – Principe du test de sédimentation

sélectionnées, car elles ont la capacité de former un film polymérique après séchage qui permet d'assurer la cohésion des particules céramiques et ainsi de jouer un rôle de liant au sein des suspensions. La pectine de citron et le psyllium sont solubles dans l'eau tandis que la cellulose microcristalline forme une suspension colloïdale.

1.3.1 Pectine de citron

La pectine est largement utilisée dans l'industrie alimentaire en tant qu'agent gélifiant dans les confitures, dans les gelées, et dans les boissons. Les principales sources de pectine sont le marc de pomme, la pulpe et la peau de citron et la pulpe de betterave sucrière [5]. Industriuellement, l'extraction de la pectine est réalisée en traitant les matières premières avec une solution acide chaude à un pH d'environ 2. L'extrait de pectine est ensuite purifié par filtration et concentré sous vide. La poudre de pectine est alors produite en mélangeant le liquide concentré avec un alcool, ce qui donne une masse pâteuse qui est lavée et pressée afin de retirer le liquide, séchée et broyée [6].

La structure conventionnelle de la pectine, admise depuis les années 2000, est représentée figure 2.4 [7]. Elle se compose d'un squelette d'acides galacturoniques (Figure 2.5) sur lequel viennent se brancher des rhamnogalacturonanes de type I et II. La proportion de chacun de ces composés varie en fonction de la source de pectine. Certaines des fonctions acides des acides galacturoniques sont naturellement estérifiées. On définit ainsi le degré d'estérification (DE) par la formule suivante :

$$DE = \frac{\text{nombre de fonctions estérifiées}}{\text{nombre de fonctions acides} + \text{nombre de fonctions estérifiées}} \quad (2.1)$$

La pectine commerciale est alors séparée en deux catégories :

- la pectine hautement méthoxylée (HM) caractérisée par un degré d'estérification (DE) supérieur à 50 % qui est soluble dans l'eau ;
- la pectine faiblement méthoxylée (LM) caractérisée par un degré d'estérification

inférieur à 50 % qui n'est soluble qu'en présence d'agents chélateurs (tel que Ca^{2+}).

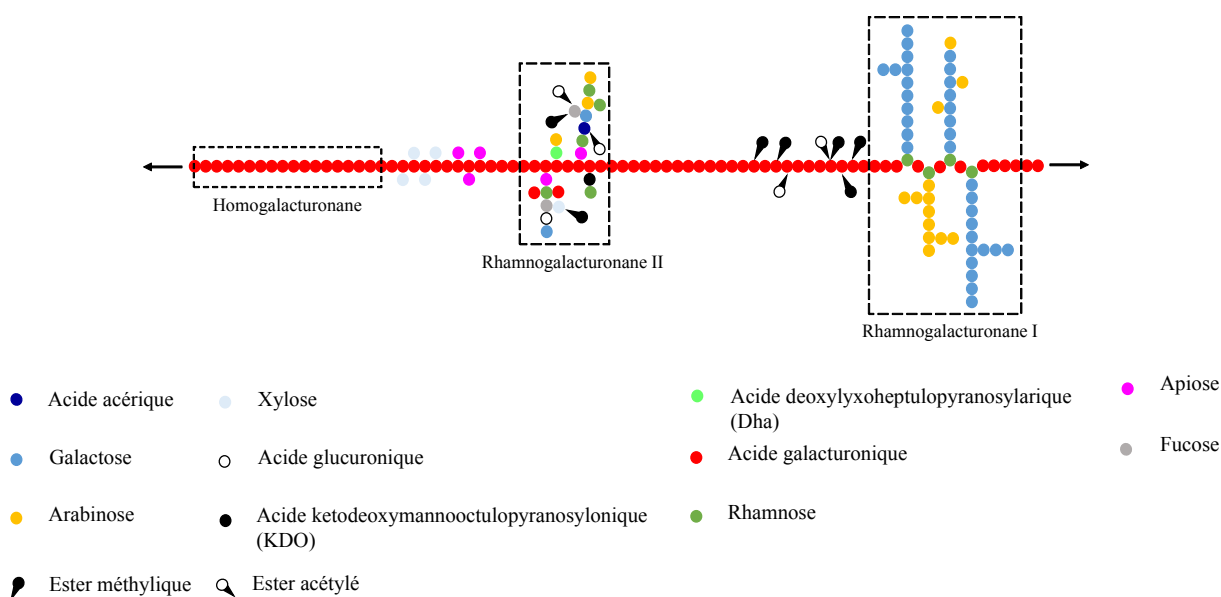


FIGURE 2.4 – Schéma conventionnel de la structure de la pectine

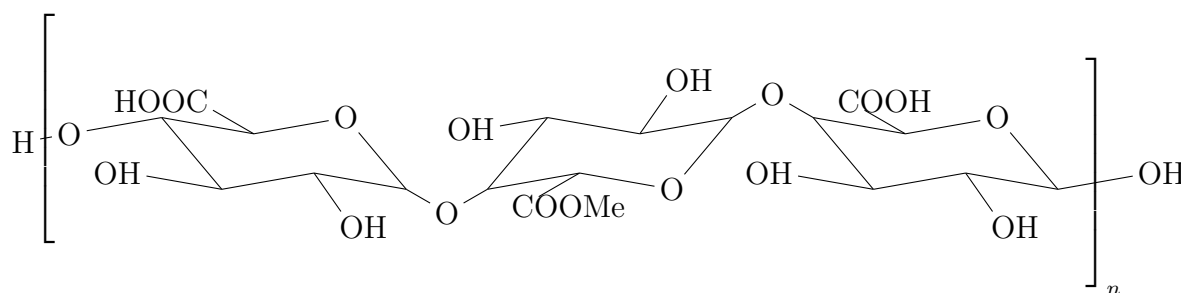


FIGURE 2.5 – Structure de l'acide polygalacturonique avec une fonction acide estérifiée sur la 2ème unité

Les pectines hautement méthoxylées (HM) gélifient grâce à une combinaison de liaisons hydrogènes et d'interactions hydrophobes formant un réseau tridimensionnel de forme hélicoïdale capable de fixer le solvant tandis que les pectines faiblement méthoxylées (LM) gélifient en présence de calcium dans une structure de type "boîte à œufs" dans laquelle l'ion Ca^{2+} prend part à neuf liaisons entre les molécules de pectine [8].

Au cours de cette thèse, de la pectine de citron a été achetée chez Alfa Aesar. Elle a été sélectionnée car c'est la pectine la plus couramment commercialisée assurant une meilleure reproductibilité de fabrication [9].

1.3.2 Cellulose microcristalline

La cellulose microcristalline (CMC) est très utilisée dans les cosmétiques (en tant qu'épaississant ou liant), dans l'industrie alimentaire (en tant que stabilisant, substitut de graisse ou émulsifiant), en tant que stabilisateur de suspension et dans les industries médicales et de la défense (en tant que liant ou adsorbant). La CMC est actuellement produite à partir de différentes sources de cellulose, le bois et le coton principalement [10]. Elle est généralement obtenue en traitant la cellulose pure avec de l'acide chlorhydrique pour en dissoudre les régions amorphes afin de récupérer les régions cristallines en de fins cristaux [11]. Ce traitement est suivi des étapes de neutralisation, de lavage et de séchage.

Actuellement, le procédé le plus commun pour la fabrication de la poudre de CMC est l'atomisation (en version agroalimentaire) de la suspension aqueuse neutralisée obtenue à l'étape d'hydrolyse acide de la cellulose [12].

La figure 2.6 montre la structure de la cellulose.

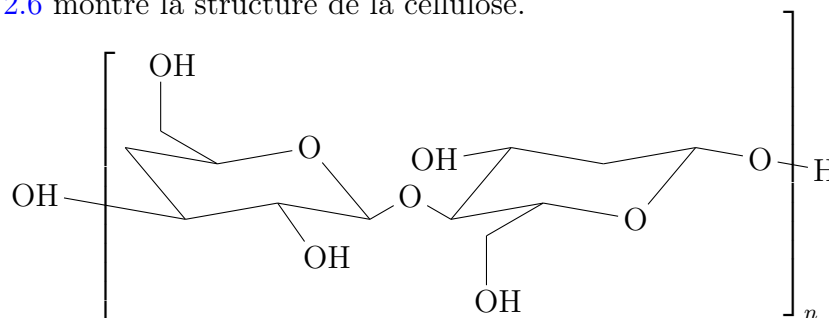


FIGURE 2.6 – Structure de la cellulose

La gélification de la cellulose microcristalline est obtenue par l'association de particules à l'aide d'interactions hydrophobes [13].

De la cellulose microcristalline de grade *Arbocel P4000* a été fournie par la société J. Rettenmaier & Söhne (Rettenmaier France SARL, Saint Germain en Laye) ¹.

1.3.3 Psyllium

Le psyllium est un produit naturel qui est soluble dans l'eau et qui est très utilisé dans l'industrie pharmaceutique comme agent thérapeutique pour prévenir le diabète, le cancer du colon, le cholestérol ou la constipation [14]. Le psyllium est également utilisé comme agent d'administration pour les médicaments [15]. Il est obtenu à partir de l'enveloppe des graines du *Plantago ovata* (plantain des Indes). Pour produire le psyllium, les graines de plantain sont d'abord nettoyées par un procédé mécanique. Puis elles sont écrasées et broyées, les enveloppes de graines sont alors séparées de celles-ci. Finalement, les enveloppes sont réduites en poudre [16].

La figure 2.7 représente la structure conventionnelle du psyllium décrite par Fischer et al. [17].



FIGURE 2.7 – Structure du psyllium

Le psyllium se compose ainsi d'une structure de xylose 2.8a et principalement de ramifications d'arabinose 2.8b. Le psyllium a une structure plutôt linéaire peu ramifiée.

Le gel de psyllium est obtenu par le gonflement de ses grains comme illustré sur la figure 2.9. Un grain de psyllium est progressivement mis en contact avec de l'eau en augmentant, avec le temps, le taux d'humidité (en %) dans le microscope électronique à balayage environnemental. La figure 2.9a montre des grains à température ambiante dans une atmosphère à un taux d'humidité de 15 %. Après 45 minutes et à un taux

1. Partenaire du laboratoire, contact : Stéphane Laurent

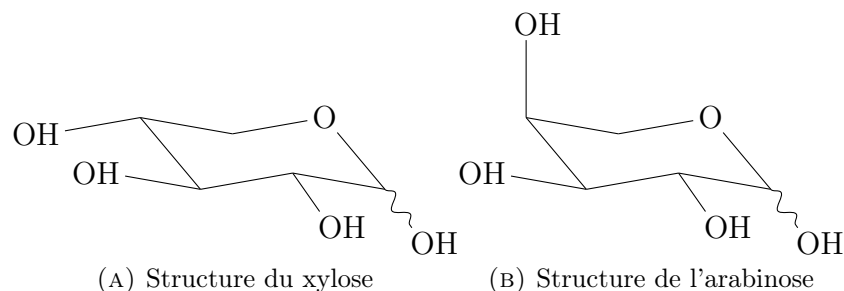


FIGURE 2.8 – Structures du xylose et de l'arabinose

d'humidité de 100 %, le volume des grains a considérablement augmenté par gonflement. Leurs contours sont arrondis 2.9b. Après 50 minutes (soit 5 minutes à 100 % d'humidité), il n'est plus possible de distinguer les grains. Un gel visqueux est formé 2.9c.

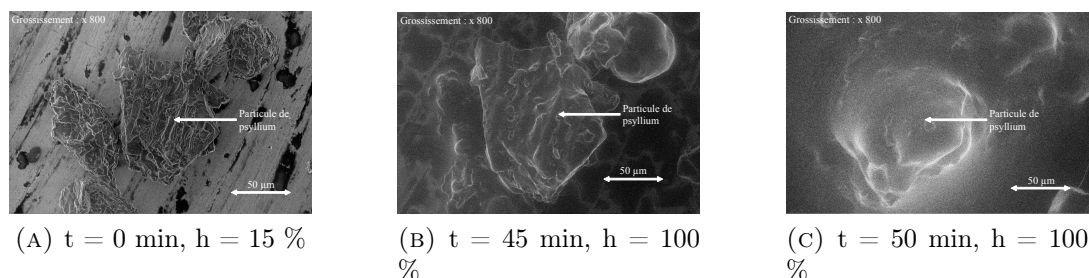


FIGURE 2.9 – Observation à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental de la formation d'un gel de psyllium en fonction du temps et du taux d'humidité [18]

Pour ces travaux, du psyllium (*Psyllium P99*) a été obtenu auprès de la société J. Rettenmaier & Söhne (Rettenmaier France SARL, Saint Germain en Laye).

1.4 Plastifiant et agent anti-bulle

Le glycérol, qui est un sous-produit des réactions de transestérification pour la production de biodiesel et de saponification pour la fabrication de savon, a été utilisé comme plastifiant. Le glycérol, qui est reconnu pour être un plastifiant intéressant dans les suspensions céramiques, trouve de nombreuses applications dans la cosmétique (agent hydratant, solvant et lubrifiant), dans l'industrie pharmaceutique (il améliore l'onctuosité et la lubrification des préparations pharmaceutiques), dans l'industrie alimentaire (humectant, solvant, émulsifiant, stabilisant et épaississant dans une large variété de produits alimentaires), etc... Le glycérol utilisé au cours de cette thèse a été obtenu auprès de *Pro Labo* et a une pureté supérieure à 99 %.

Les suspensions aqueuses de céramiques ayant tendance à mousser, un agent anti-bulle bio-sourcé et biodégradable a été utilisé. Il s'agit du *LP-C 22787* de la société *Byk-Chemie GmbH* (Allemagne).

2 Caractérisation des matières premières

Afin de comprendre au mieux le comportement de ces bio-polymères en solution et leurs interactions entre eux, il est nécessaire de les caractériser par diverses méthodes. Les masses molaires des différents polymères bio-sourcés utilisés au cours de cette thèse ont donc été mesurées via des mesures rhéologiques et d'exclusion stérique (SEC-MALLS). Le degré d'estérification de la pectine a également été déterminé par dosage.

2.1 Détermination des masses molaires

La détermination des masses molaires est intéressante, car elle permet d'évaluer les concentrations molaires des polymères au sein des suspensions et d'optimiser les systèmes.

2.1.1 Par mesure rhéologique via l'équation de Mark-Houwink

Les masses molaires de la pectine et de la cellulose micro-cristalline (CMC) sont déterminées dans un premier temps par des mesures de viscosité capillaire à l'aide d'un viscosimètre Ubbelohde (Figure 2.10). Le psyllium n'est pas analysable par cette technique car les coefficients de Mark-Houwink ne sont pas disponibles pour ce polysaccharide dans la littérature. Ces mesures consistent à déterminer le temps de parcours d'une quantité donnée de solution de bio-polymère dans un capillaire. Pour cela, une quantité de solution est introduite entre les marques M1 et M2. Puis, le liquide est aspiré grâce à une pompe au dessus de la marque M3. Le temps de parcours entre les marques M3 et M4 est chronométré. Le viscosimètre est maintenu à une température précise à l'aide d'un bain thermostaté.

Des solutions de différentes concentrations C sont testées. Elles sont préparées par dilution d'une solution mère contenant $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de pectine ou de CMC. Les mesures pour la pectine sont effectuées dans de l'eau déionisée avec $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaCl à $26,6^\circ\text{C}$ et les mesures pour la CMC sont effectuées dans de l'eau déionisée avec $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de cupriéthylènediamine afin de solubiliser la cellulose à 20°C . Chaque mesure est réalisée cinq fois et le temps de parcours moyen est retenu. Pour chaque concentration, la viscosité spécifique η_{spe} est déterminée selon l'équation 2.2, ce qui permet de déduire la viscosité réduite η_{red} ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$) selon l'équation 2.3.

$$\eta_{spe} = \frac{t_0 - t}{t_0} \quad (2.2)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{spe}}{C} \quad (2.3)$$

Avec t_0 le temps de parcours moyen du solvant utilisé, et t le temps de parcours moyen de la solution à la concentration C en $\text{g} \cdot \text{mL}$.

En régime dilué, (domaine de concentration où les interactions entre chaînes sont considérées comme négligeable), η_{red} évolue de façon linéaire avec la concentration selon

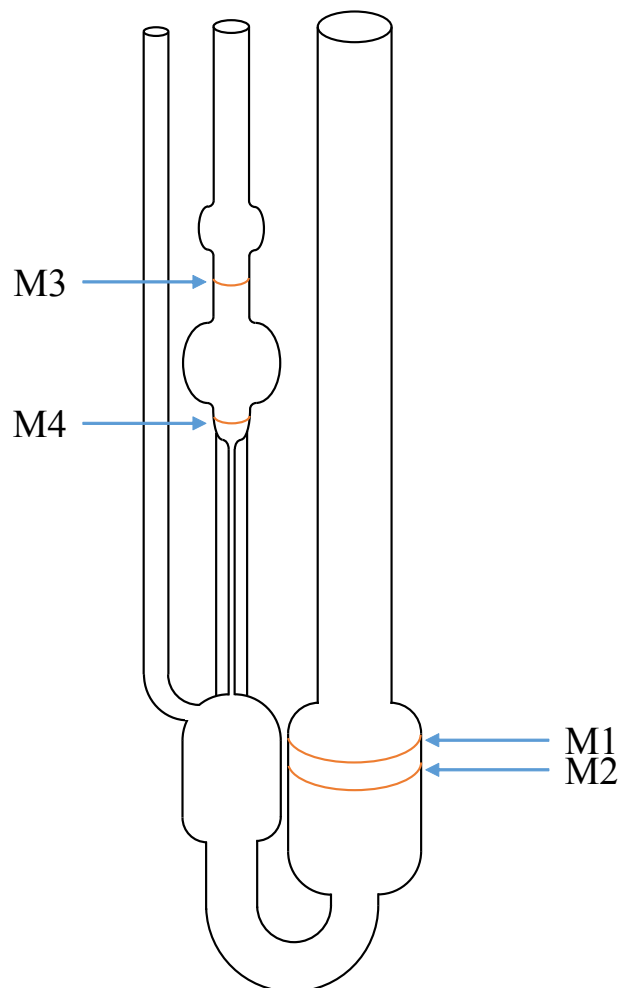


FIGURE 2.10 – Schéma du viscosimètre capillaire d'Ubbelohde

la relation de Huggins :

$$\eta_{red} = [\eta] + k' C [\eta]^2 \quad (2.4)$$

Avec $[\eta]$ (en $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$) la viscosité intrinsèque (qui correspond à la limite de la viscosité réduite lorsque la concentration en polymère dissous tend vers zéro) et k' la constante de Huggins. En portant sur un graphique η_{red} en fonction de la concentration, il est possible de déterminer $[\eta]$ par extrapolation de la droite obtenue. Cette dernière est liée à la masse molaire du polymère M_w (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) par la relation de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) :

$$[\eta] = K (M_w)^\alpha \quad (2.5)$$

avec K et α des constantes : α correspond à un paramètre conformationnel du polymère en solution dans un solvant donné à une température donnée ($\alpha = 0,5$: conformation compacte et sphérique à la limite de la précipitation ou structures hyper branchées ; $0,5 < \alpha < 0,8$: conformation en pelote statistique ; $\alpha > 0,8$ conformation rigide (bâtonnet)).

Les coefficients utilisés sont ceux donnés par Masuelli [19] pour la pectine ($K = 0,0234 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ et $\alpha = 0,8221$ à $26,6^\circ\text{C}$) et par Kes and Christensen [20] pour la cellulose ($K = 0,064 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ et $\alpha = 0,70$ à $20,0^\circ\text{C}$).

Cette méthode a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et permet d'analyser des polymères insolubles dans l'eau (ce qui est le cas de la cellulose microcristalline). Cependant, elle est moins précise que la chromatographie d'exclusion stérique et permet seulement d'avoir une idée des valeurs des masses molaires.

2.1.2 Par chromatographie d'exclusion stérique

Principe de la méthode

La chromatographie d'exclusion stérique ("Size exclusion chromatography", SEC) est une technique qui permet de séparer un mélange de polymères de tailles distinctes ou de déterminer la distribution des tailles au sein d'une population de polymères. Ainsi la chromatographie d'exclusion stérique est une des rares techniques permettant l'accès simultané aux moyennes en nombre $\overline{M}_n$ et en masse $\overline{M}_w$. La polydispersité des masses molaires D peut alors être calculée :

$$D = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (2.6)$$

Pour mettre en œuvre la SEC, des conditions dans lesquelles les solutés ne présentent aucune affinité avec la phase stationnaire et de très bonnes affinités avec le solvant sont recherchées. La phase stationnaire consiste en une structure macroporeuse dans laquelle les solutés macromoléculaires pourront pénétrer ou non en fonction de leur propre taille au regard de la taille des pores (Figure 2.11). La phase stationnaire est choisie en fonction du solvant, de la nature du polymère et de la gamme de taille de la séparation envisagée. Les macromolécules les plus petites disposent d'un volume poreux (donc d'un volume d'élution) plus important que les plus grosses macromolécules pour lesquelles certains volumes de pores en interdisent l'accès. La séparation apparaît donc dans l'ordre des tailles décroissantes [21].

Pour cette thèse, les expériences de SEC ont été effectuées au laboratoire Polymères, Biopolymères et Surface de Rouen (UMR 6270)². Ce laboratoire dispose d'une colonne SEC couplée à la diffusion statique multi-angle de la lumière ("multi-angle light scattering", MALS) et à une détection viscosimétrique. La diffusion statique multi-angle de la lumière permet de s'affranchir de l'étalonnage de la colonne et permet d'accéder en temps réel et simultané aux masses molaires des fractions éluées et donc aux grandeurs moyennes. Le détecteur viscosimétrique permet quant à lui d'accéder aux viscosités intrinsèques et aux rayons hydrodynamiques R_h des polymères étudiés ainsi qu'à leurs paramètres de Mark Houwink (Equation 3.1). Ces derniers donnent de précieuses informations sur leur conformation en solution.

Matériels utilisés et conditions opératoires

Les poids moléculaires du Darvan C-N, du lignosulfonate d'ammonium, de la pectine de citron et du psyllium ont pu être déterminés par cette méthode. La cellulose micro-

2. Christophe Rihouey, Didier Le Cerf, Luc Picton, CNRS - Université de Rouen Normandie, Faculté des Sciences, 76 821 Mt St Aignan Cedex

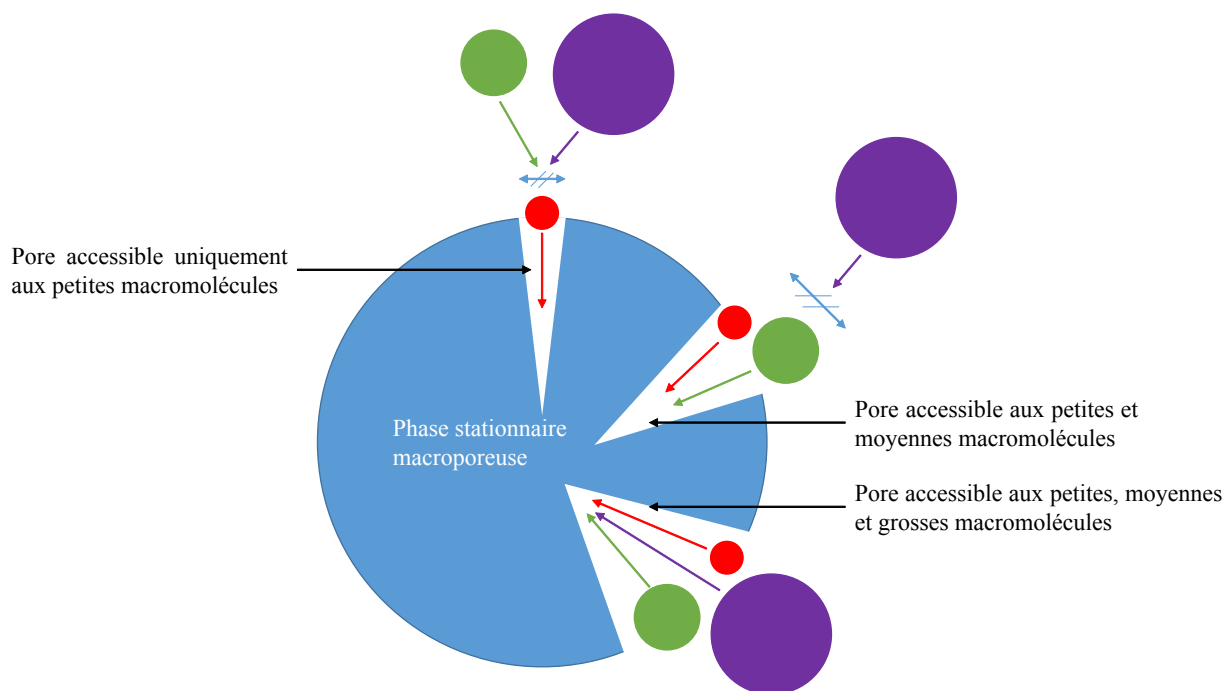


FIGURE 2.11 – Principe de l'exclusion stérique

cristalline, insoluble dans l'eau, n'a pas pu être analysée par cette technique.

Les polymères sont mis en solution aux concentrations indiquées dans le tableau 2.3 à 25 ou 80 °C dans une solution de $LiNO_3$ à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ filtrée à $0,1 \mu\text{m}$. Chaque solution est placée sous agitation magnétique pendant 24 heures puis est filtrée à $0,45 \mu\text{m}$ avant l'analyse.

Composé	Concentration (g/L)
Darvan C-N	10
Lignosulfonate d'ammonium	5,2
Psyllium P99	0,5
Pectine de citron	1,35

TABLEAU 2.3 – Conditions des mesures

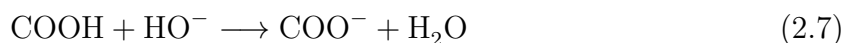
Le dispositif de mesure, alimenté par une solution de $LiNO_3$ à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ filtrée $0,1 \mu\text{m}$, est constitué en ligne des éléments suivants :

- d'un dégazeur (Shimadzu) ;
- d'une pompe (Shimadzu LC10Ai) avec un débit de $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;
- d'un injecteur automatique avec une boucle d'injection de $100 \mu\text{L}$;
- d'un pré-filtre inox de $0,45 \mu\text{m}$;
- d'une pré-colonne (OHPAK SB-G) et de deux colonnes (OHPAK SB 804 et 806 HQ) ;
- d'un détecteur spectrophotométrique (DDL) : MALLS (Dawn HELEO II, Wyatt Technology Corp.) équipé d'une cellule K5 de $50 \mu\text{L}$, d'une source rouge de ($Ga-As$ 690 nm) de 5 mW et de 18 diodes de mesures (angles répartis autour de la cellule) ;
- d'un détecteur de viscosité (VISCOSTAR II, Wyatt Technology Corp.) ;

- d'un détecteur réfractométrique différentiel (Shimadzu) ;
- du logiciel Astra 6.1.1.

2.2 Détermination du degré d'estérification de la pectine

Le degré d'estérification de la pectine est un paramètre important, car il en définit son comportement dans l'eau. Il est mesuré par un dosage établi dans le *Food Chemicals Codex* [22] qui consiste à titrer dans un premier temps les groupes acides présents sur la pectine puis dans un deuxième temps de titrer les groupes esters. En faisant, le rapport des deux, le degré d'estérification est obtenu. Concrètement, environ 0,5 g de pectine est introduit dans un erlenmeyer de 250 mL en présence de 2 mL d'isopropanol à 60% et 100 mL d'eau distillée. La solution est agitée jusqu'à complète dissolution de la pectine. 5 gouttes de phénolphthaléine (indicateur coloré) sont ajoutées et une solution d'hydroxyde de sodium $NaOH$ à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est utilisée pour le dosage. Le volume à l'équivalence, obtenu par le changement de couleur de l'indicateur coloré de l'incolore vers le rose, est noté v_1 . L'équation de la réaction est la suivante :



Ensuite, 20 mL d'hydroxyde de sodium à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sont ajoutés, le mélange est agité vigoureusement pendant 15 minutes. Puis 20 mL d'acide chlorhydrique à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sont introduits, la solution est agitée jusqu'à disparition de la couleur rose. Les équations de réactions sont les suivantes :



Trois gouttes de phénolphthaléine sont ajoutées et le dosage est réalisé avec de l'hydroxyde de sodium $NaOH$ à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à une couleur rose persistante. Le volume nécessaire de $NaOH$, en mL est noté v_2 . Le degré d'estérification est obtenu par l'équation 2.10.

$$DE = 100 \times \frac{v_2}{v_1 + v_2} \quad (2.10)$$

2.3 Analyses thermique-différentielle et thermogravimétrie

Principe

L'analyse thermique-différentielle (ATD) consiste à mesurer, sous atmosphère contrôlée la différence de température, ΔT , entre un échantillon et un matériau chimiquement inerte dépourvu de toute transformation physico-chimique dans le domaine de température exploité. Sous l'effet d'un traitement thermique, les transformations physico-chimiques subies par un échantillon sont accompagnées de dégagements ou d'absorptions

de chaleur eux-mêmes associés à des écarts de température par rapport au matériau de référence. Les différences de température, ΔT , engendrées par les transformations physico-chimiques peuvent être de deux sortes :

- $\Delta T < 0$ lorsque l'échantillon absorbe de l'énergie pour casser des liaisons chimiques ;
- $\Delta T > 0$ lorsque l'échantillon libère de l'énergie pour former de nouvelles liaisons chimiques.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer au cours d'un traitement thermique et sous atmosphère contrôlée les pertes de masse d'un échantillon par rapport à une référence. Les pertes de masse de la matière peuvent être dues à une combustion, un départ d'eau ou de tout autre composé volatil. La complémentarité des données de l'ATD et de l'ATG permet d'identifier de manière plus précise les phénomènes physico-chimiques associés aux pertes de masse et aux variations de température. Dans cette thèse, l'ATD et l'ATG ont été utilisées pour étudier la pyrolyse des additifs organiques et ainsi déterminer le cycle de déliantage le plus adapté en vue de ne pas utiliser plus d'énergie que nécessaire.

Matériels utilisés et conditions opératoires

Les analyses thermique-différentielle et thermogravimétrique ont été menées sur deux appareils. Une première analyse a été effectuée avec un dispositif ATD-ATG couplé *Labsys Evo* de la société SETARAM Instrumentation pour étudier la décomposition sous air des additifs bio-sourcés (Figure 2.12). Les mesures ont été effectuées avec des creusets en platine sous air sec avec une montée en température de $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à 800°C . Une deuxième analyse a été effectuée avec un dispositif ATG *STA 449 F3* de la société Netzsch couplé à un spectromètre de masse afin d'étudier la nature des gaz émis lors de la pyrolyse des composés organiques. Ces mesures ont été effectuées sous argon (atmosphère inerte pour éviter la recombinaison des gaz avant analyse) à une vitesse de $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à 800°C également avec des creusets en platine. Au cours de ces deux analyses, les creusets de référence sont laissés vides.

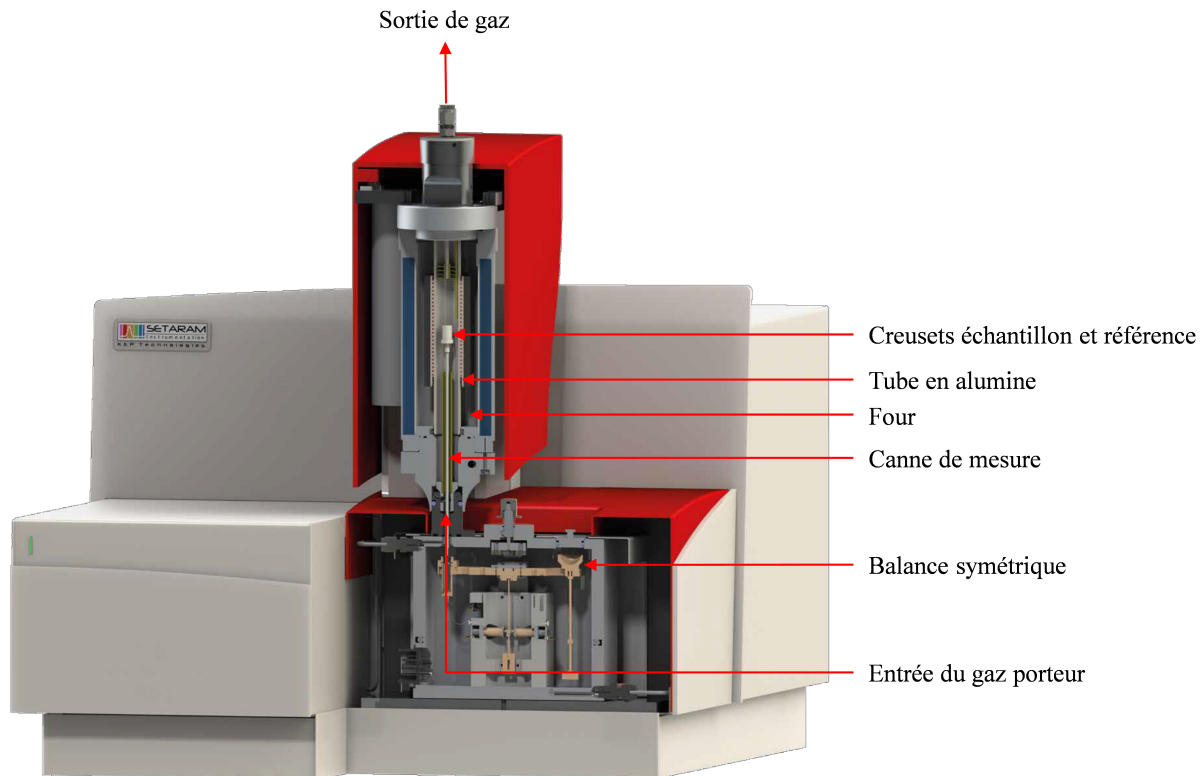


FIGURE 2.12 – Schéma de l'ATD/ATG [23]

3 Caractérisation des charges de surface des particules d'alumine

La stabilité d'une suspension dépend, entre autre, des charges développées à la surface des particules comme vu lors du chapitre 1. Ces charges sont mesurables par acoustophorèse.

Principe de l'acoustophorèse

Le principe de l'acoustophorèse repose sur un effet électroacoustique développé lors de l'application d'un champ électrique alternatif de haute fréquence (1 MHz) entre deux électrodes plongées dans une suspension de particules chargées. L'application d'un tel champ électrique provoque l'oscillation des particules à la même fréquence. Les mouvements du liquide et des particules ne sont pas en phase en raison des différences de densité et de permittivité. L'oscillation des particules chargées est à l'origine de la création d'une onde sonore dont la fréquence est identique à celle du champ électrique préalablement appliqué. L'amplitude de cette onde appelée amplitude sonore électrocinétique et notée *ESA* (*Electrokinetic Sonic Amplitude*) dépend de la densité de charges déplacées par particule, de la concentration en particules mais aussi de l'intensité du champ électrique. Le signal ESA est détecté par un capteur piézoélectrique qui génère à son tour un signal électrique proportionnel à l'ESA. A partir des mesures de mobilité électrophorétique, l'instrument déduit

les valeurs de potentiel zêta en utilisant l'équation 2.11 de Helmholtz-Smoluchowski :

$$\mu_e = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{\eta_l} \quad (2.11)$$

Avec μ_e la mobilité électrophorétique en $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, ϵ_r en $\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$ et ϵ_0 les constantes diélectriques respectivement du milieu et du vide, ζ le potentiel zêta en mV, et η_l la viscosité du milieu.

Matériel et conditions utilisés

L'appareil utilisé est l'*Acoustosizer IIS* de la société Colloidal Dynamics LLC (Floride, États-Unis). Il est composé d'un générateur de champ électrique alternatif, d'une pompe péristaltique entraînant la suspension jusqu'au capteur ESA, et de deux sondes : l'une mesurant le pH et l'autre faisant varier la valeur de pH (par ajout d'acide ou de base) pendant les mesures (Figure 3.10). L'acquisition des données se fait à l'aide d'un système informatique.

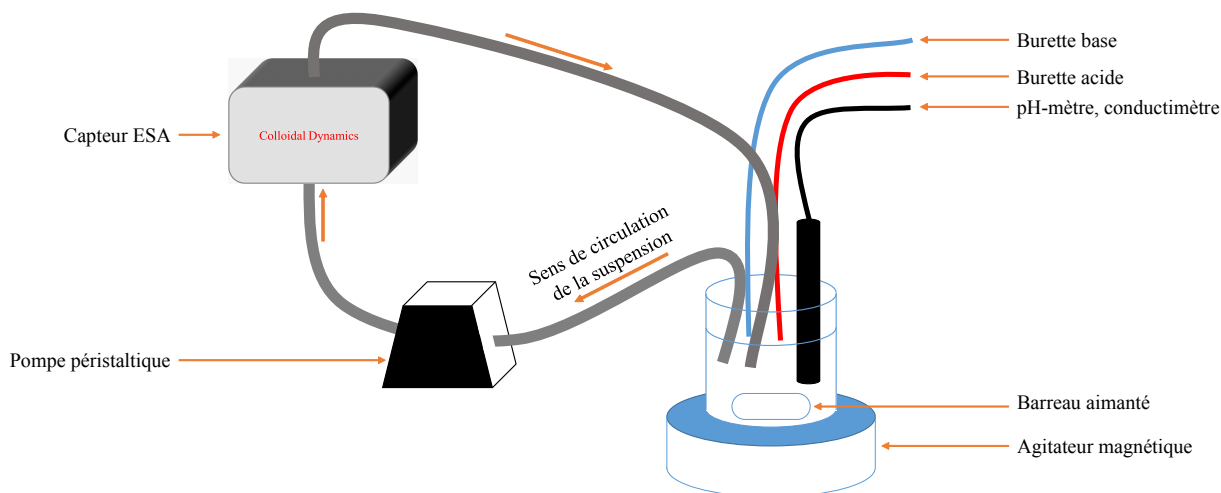


FIGURE 2.13 – Schéma du principe de fonctionnement de l'acoustophoromètre

La technique d'acoustophorèse nécessite un volume minimal de suspension de 150 mL. Les suspensions aqueuses analysées contiennent 1% en masse de particules d'alumine. Chaque mesure est précédée d'une étape de désagglomération aux ultrasons pendant 5 min.

4 Caractérisations rhéologiques

Ces caractérisations permettent de déterminer le comportement rhéologique des gels et des suspensions. Les études rhéologiques ont été menées avec un rhéomètre ARG2 de la société TA Instruments sur des solutions de polymères et des suspensions céramiques. Ce rhéomètre peut fonctionner en contrainte ou en déformation imposée. La géométrie employée est une géométrie de type cône/plan de diamètre 60 mm avec un entrefer de 65 μm (Figure 2.14).

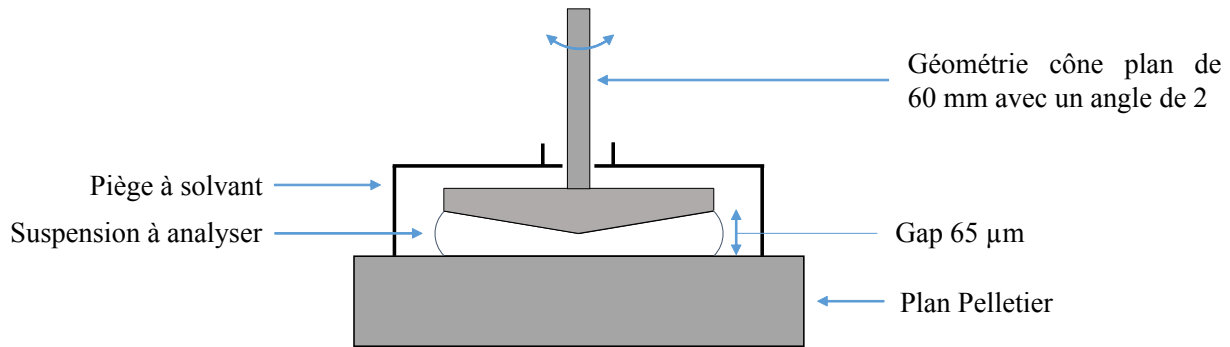


FIGURE 2.14 – Schéma de la géométrie utilisée pour les mesures rhéologiques

La présence d'un plan Peletier permet de réguler la température à 23 °C. L'appareil est utilisé en déformation imposée. Des essais en écoulement et en oscillation ont été menés. Les mesures en écoulement permettent d'obtenir les profils de viscosité (variation de la viscosité ou de la contrainte en fonction d'un gradient de vitesse de cisaillement) tandis que les mesures dynamiques (balayages en amplitude et/ou en fréquence) en mode oscillatoire permettent d'obtenir des informations sur les propriétés viscoélastiques du matériau, notamment à travers les modules de conservation G' et de perte G'' .

4.1 Mesures en écoulement

Lors des mesures en écoulement, le taux de cisaillement (ou vitesse de cisaillement) $\dot{\gamma}$ (en s^{-1}) est imposé et la contrainte de cisaillement τ (en Pa) résultante est enregistrée. La viscosité η (en $Pa \cdot s$) est définie par l'équation 2.12.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2.12)$$

La séquence de mesure est la suivante : montée à $200 s^{-1}$ en 100 s, palier de 3 minutes, puis descente à $0 s^{-1}$ en 100 s.

Dans certains cas, les courbes d'écoulement ont été modélisées avec la loi de Herschel-Bulkley (2.13).

$$\tau = \tau_s + k \dot{\gamma}^n \quad (2.13)$$

Avec τ (Pa) la contrainte, τ_s (Pa) la contrainte seuil de plasticité, k ($Pa \cdot s^n$) la consistance du fluide, $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) le taux de cisaillement et n l'indice d'écoulement. Ce indice traduit les différents comportements rhéologiques :

- si $n = 1$, la suspension a un comportement newtonien ;
- si $n < 1$, la suspension a un comportement rhéofluidifiant (ce qui traduit une diminution de la viscosité avec le taux de cisaillement) ;
- si $n > 1$, la suspension a un comportement rhéoépaississant (ce qui traduit une augmentation de la viscosité avec le taux de cisaillement).

Dans tous les cas, la contrainte seuil dépend de l'histoire des sollicitations appliquées antérieurement au fluide. En effet, les fluides complexes que sont les suspensions présentent souvent une diminution de viscosité à un taux de cisaillement donné, traduisant la destruction d'une structure interne. Il s'agit du phénomène de *thixotropie* [24]. Celui-ci

est réversible et la structure se reforme sous cisaillement plus faible ou au repos. Il est donc intéressant d'introduire une notion de contrainte seuil statique et de contrainte seuil dynamique. La première est relative à la mise en écoulement d'un fluide qui a eu le temps de partiellement se structurer, elle est donc obtenue sur rampe de contrainte ascendante, après un certain temps de repos. La seconde est liée à l'arrêt de l'écoulement d'un fluide cisailé, et est donc obtenue à la fin d'une rampe de contrainte descendante. Ces deux contraintes peuvent être obtenues avec la séquence de mesure utilisée. De plus, afin que les suspensions aient le même passé rhéologique, le modèle sera préférablement appliqué aux courbes descendantes.

4.2 Mesures dynamiques

Les mesures dynamiques consistent à imposer aux suspensions une contrainte qui varie sinusoïdalement au cours du temps avec la fréquence N selon l'équation 2.14. Cette contrainte entraîne une déformation sinusoïdale et de même fréquence décrite par l'équation 2.15.

$$\tau(t) = \tau_0 \cos [\omega t + \delta] \quad (2.14)$$

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \cos \omega t \quad (2.15)$$

Avec τ_0 , ϵ_0 l'amplitude maximale respectivement de la contrainte et de la déformation, $\omega = 2\pi N$, la pulsation et δ , le déphasage de la contrainte par rapport à la déformation.

En oscillations, le rhéomètre est alors capable de mesurer τ_0 , ϵ_0 et δ . Ces mesures permettent la détermination de G' et G'' , respectivement les modules de conservation et de perte par l'application des relations 2.16 et 2.17 [25].

$$\sqrt{G'^2(\omega) + G''^2(\omega)} = \frac{\tau_0}{\epsilon_0} \quad (2.16)$$

$$\frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} = \tan \delta \quad (2.17)$$

Le module de cisaillement complexe peut alors être calculé par l'équation 2.18 suivante :

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (2.18)$$

Les mesures en mode dynamique ont notamment été utilisées pour déterminer la zone linéaire viscoélastique (LVER) où les modules de perte et de conservation ne varient pas en fonction de la déformation imposée en utilisant la séquence de mesure suivante : balayage en déformation de 0,1 à 1000 % à 1 Hz. La déformation critique γ_c , correspondant à la valeur de la déformation à laquelle se termine la LVER, peut alors être déterminée. À partir de cette valeur, la contrainte seuil peut être calculée selon l'équation suivante (2.19) :

$$\sigma_{seuil} = G^* \times \gamma_c \quad (2.19)$$

avec σ_{seuil} la contrainte seuil en Pa, G^* le module complexe en Pa dans la LVER et γ_c la déformation critique.

5 Caractérisation de l'adsorption des additifs à la surface de l'alumine

5.1 Isothermes d'adsorption

Au cours de ces travaux de thèse, il a été nécessaire de comparer et de quantifier les affinités de la pectine et du lignosulfonate d'ammonium avec les particules d'alumine. Cette étude a été réalisée à l'aide de mesures d'adsorption basées sur le protocole de Gouré-Doubi et al. [26]. À l'origine, ce protocole avait été développé pour étudier l'adsorption de substances humiques et fulviques à la surface d'argiles.

Protocole

Le protocole utilisé est le suivant : des suspensions aqueuses de 40 mL contenant 200 mg d'alumine et différentes concentrations de pectine ou de lignosulfonate d'ammonium sont préparées. Si besoin, le pH des suspensions est ajusté entre 7 et 8 (pH typique d'une suspension de coulage avec l'alumine) avec une solution de $NaOH$ à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les suspensions sont alors mélangées pendant 72 heures à température ambiante. Après 72 heures de contact entre les molécules organiques et les particules d'alumine, les surnageants sont récupérés par centrifugation (4 centrifugations de 30 min à $12\,000 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$). Ensuite les surnageants sont analysés afin de mesurer les concentrations résultantes en pectine et lignosulfonate d'ammonium (appelée C_e). Le lignosulfonate d'ammonium est dosé par spectrométrie UV-Vis tandis que la pectine, qui n'absorbe pas dans le domaine UV-visible, est dosée par la méthode de Carbone Organique Dissous (COD). La quantité de pectine et de lignosulfonate d'ammonium adsorbée par gramme d'alumine notée Q (en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) est calculée selon l'équation 2.20.

$$Q = \frac{C_0 - C_e}{C_{Al_2O_3}} \quad (2.20)$$

avec C_0 et C_e respectivement les concentrations initiale et résultante de pectine et lignosulfonate d'ammonium en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, et $C_{Al_2O_3}$ la concentration en alumine dans les suspensions en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

La courbe Q en fonction de C_e peut alors être tracée et modélisée par la loi de Langmuir donnée par la relation 2.21.

$$Q = \frac{Q_{sat} \times k \times C_e}{1 + k \times C_e} \quad (2.21)$$

avec k une constante caractéristique de l'affinité de l'adsorbat avec la surface en $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ et Q_{sat} la quantité maximale de substance organique adsorbable par gramme d'alumine en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Par comparaison de k et de Q_{sat} , il est alors possible d'évaluer les affinités de la pectine et du lignosulfonate d'ammonium avec l'alumine.

De plus, afin de vérifier si l'adsorption des polymères à la surface des particules d'alumine est thermodynamiquement favorable, il est possible d'estimer l'énergie libre de Gibbs ΔG^0 comme montré par [27] selon l'équation 2.22. Cette équation est une première approximation car elle implique de se trouver en présence d'espèces faiblement chargées ou en solution diluée. Des calculs plus poussés supposeraient de connaître les coefficients d'activité des espèces adsorbées.

$$\Delta G^0 = -RT \ln k \quad (2.22)$$

avec ΔG^0 l'énergie libre de Gibbs en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, R la constante des gaz parfaits $8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, T la température en K et k la constante de l'équation de Langmuir en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette énergie correspond alors à l'énergie libre de la réaction suivante :



avec S les sites actifs libres à la surface des particules d'alumine, A l'adsorbat et SA les sites actifs à la surface des particules d'alumine occupés par l'adsorbat. La constante de réaction associée est alors :

$$k = \frac{[SA]}{[S][A]} \quad (2.24)$$

avec [SA], [S] et [A], les concentrations respectives des espèces précédemment décrites.

Ainsi, si $\Delta G^0 < 0$ le phénomène d'adsorption est favorable, si $\Delta G^0 > 0$ le phénomène d'adsorption n'est pas favorable et si $\Delta G^0 = 0$ le système est à l'équilibre.

Dosage du lignosulfonate d'ammonium

Le lignosulfonate d'ammonium a été dosé à l'aide d'un spectromètre *Cary 5000 UV-Vis-NIR* de la société Agilent (États-Unis). L'absorbance en fonction de la longueur d'onde d'une solution à $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de lignosulfonate d'ammonium est représentée sur la figure 2.15. Un pic d'absorbance est remarqué à 280 nm, ce qui est cohérent avec la littérature [28]. Cette longueur d'onde est utilisée pour réaliser la courbe d'étalonnage (Figure 2.16) et les mesures de concentrations inconnues grâce à la loi de Beer-Lambert.

La loi de Beer-Lambert obtenue est $A = 0,0106 \times C$ avec un R^2 de 0,997.

Dosage de la pectine

La pectine, quant à elle, a été dosée par carbone organique dissous (COD). La mesure de carbone organique dissous consiste à déterminer la quantité totale de carbone dissous dans une solution. Sachant que la pectine est composée d'environ 40 % de carbone [29], il est possible de remonter à sa concentration initiale en connaissant la quantité de carbone dissous dans la solution (en considérant que la seule source de carbone dans la solution est la pectine). Des mesures préliminaires, récapitulées dans le tableau 2.4, ont été effectuées afin de valider la méthode de dosage de la pectine. Il est normalement nécessaire de filtrer les solutions à $0,45 \mu\text{m}$ avant leur analyse afin de protéger l'appareil de mesure. Exceptionnellement, deux solutions à faibles concentrations ont été analysées sans filtration pour

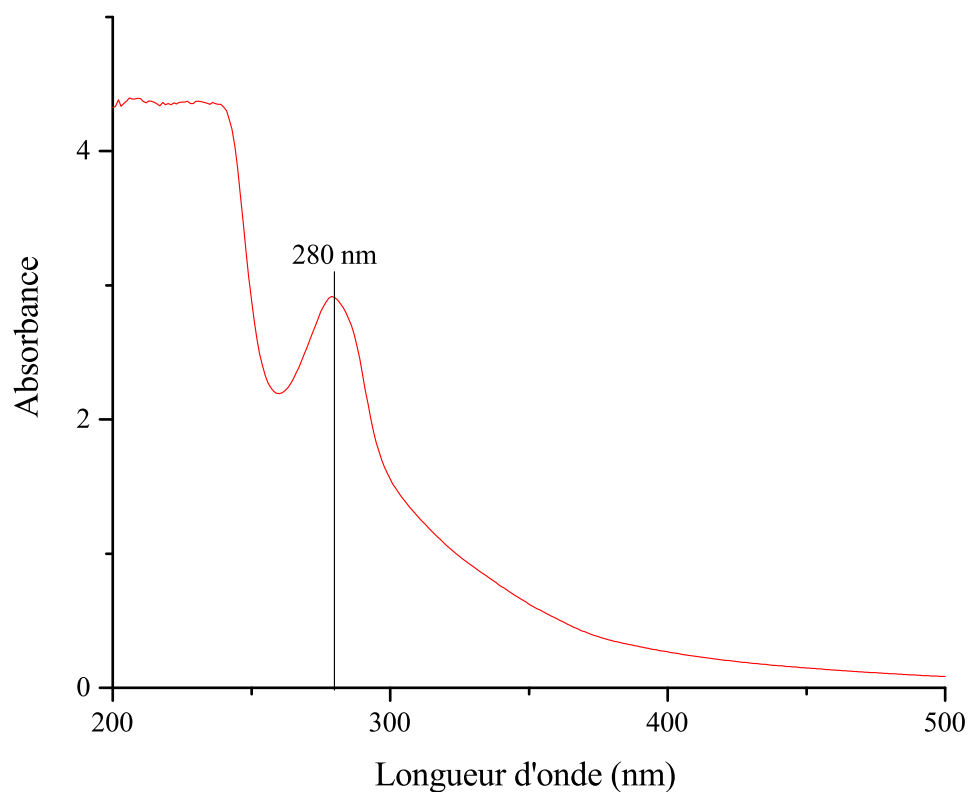


FIGURE 2.15 – Absorbance en fonction de la longueur d'onde d'une solution de lignosulfonate d'ammonium

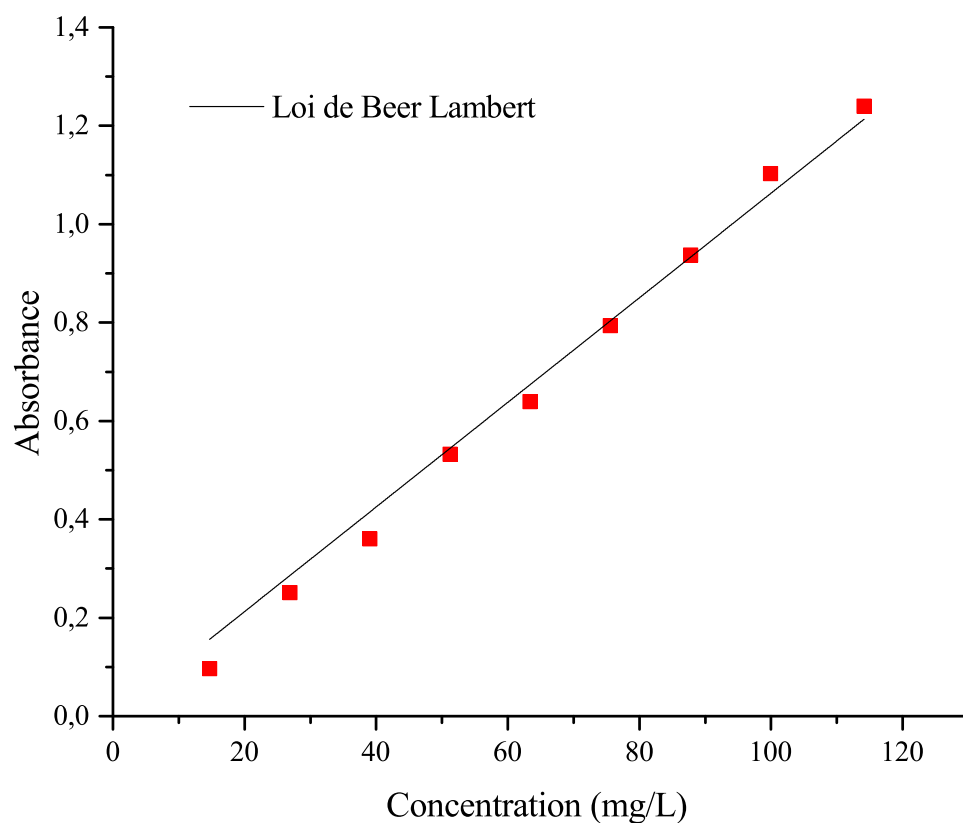


FIGURE 2.16 – Courbe d'étalonnage pour le dosage du lignosulfonate d'ammonium à 280 nm

vérifier si la filtration n'induisait pas de pertes en carbone.

Les résultats sont jugés suffisamment intéressants pour utiliser la méthode de carbone

Filtré / Non-filtré	Concentration initiale en pectine $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Concentration théorique en carbone $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Concentration mesurée en carbone $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Filtré	40,00	16,00	15,03
Filtré	20,00	8,00	8,97
Non-filtré	20,00	8,00	9,43
Filtré	10,00	4,00	5,34
Non-filtré	10,00	4,00	5,49

TABLEAU 2.4 – Mesures préliminaires de COD sur des solutions de pectine

organique dissous pour le dosage de la pectine.

Ces deux méthodes de dosage permettent de mesurer (de façon comparative) les concentrations de lignosulfonate d'ammonium et de pectine dans le but d'évaluer l'adsorption des deux molécules à la surface des particules d'alumine.

5.2 Microbalance à cristal de quartz avec contrôle de la dissipation (QCM-D)

La microbalance à cristal de quartz avec contrôle de la dissipation est un équipement qui permet d'avoir des informations sur les interactions entre un cristal de quartz recouvert d'un matériau, dans notre cas l'alumine, et d'un ou des polymère(s). Cela permet notamment de mesurer l'épaisseur adsorbée de polymère à la surface du capteur et d'en déduire des informations sur la conformation de la chaîne à la surface des particules.

Principe de la méthode

Le principe de la microbalance à cristal de quartz est basé sur un effet piézoélectrique. Avec cette technique, il est possible de mesurer les variations de fréquences et les pertes d'énergie (dissipation) simultanément. La fréquence de résonance ($f_0 \approx 5 \text{ MHz}$) du cristal diminue quand une masse supplémentaire vient s'adsorber à sa surface. Si la couche adsorbée est rigide, uniformément répartie, et que sa masse est inférieure à celle du cristal alors la diminution de la fréquence δ_f est proportionnelle à la masse de la couche adsorbée. Ceci est illustré par la figure 2.17a où une diminution de la fréquence est remarquée lorsqu'une masse supplémentaire est adsorbée. Celle-ci peut être calculée grâce à l'équation de Sauerbery (Equation 2.25 [30]).

$$\Delta_m = -\frac{C\Delta_f}{n} \quad (2.25)$$

Avec Δ_m , la masse adsorbée par unité de surface ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$), C , une constante qui décrit la sensibilité de l'équipement aux variations de masse, n , le rang de l'harmonique, et Δ_f la variation de fréquence.

Pour des couches non-rigides, ce qui est notre cas, en plus des mesures de variations de fréquence, il est nécessaire de mesurer l'amortissement des oscillations. L'affaiblissement de l'amplitude des fréquences du piézoélectrique quand le courant moteur est coupé révèle

les propriétés dissipatives de la couche viscoélastique. Ceci est illustré par la figure 2.17b où l'énergie de la couche rigide se dissipe moins vite que l'énergie de la couche non-rigide lorsque l'oscillation du capteur est stoppée. Le facteur de dissipation D est défini par l'équation 2.26 [30].

$$D = \frac{E_{diss}}{2\pi E_{stockée}} \quad (2.26)$$

Avec E_{diss} , l'énergie perdue pendant un cycle d'une oscillation et $E_{stockée}$, l'énergie totale stockée dans l'oscillateur. La variation du facteur de dissipation ($\Delta D = D - D_0$) est mesurée lorsque le matériau est adsorbé sur le capteur, et D_0 est le facteur de dissipation du cristal de quartz seul immergé dans le solvant.

Puis en analysant Δ_f et Δ_D en utilisant le modèle de Voigt [31], il est possible d'accéder à diverses informations telle que l'épaisseur de la couche adsorbée à la surface du capteur.

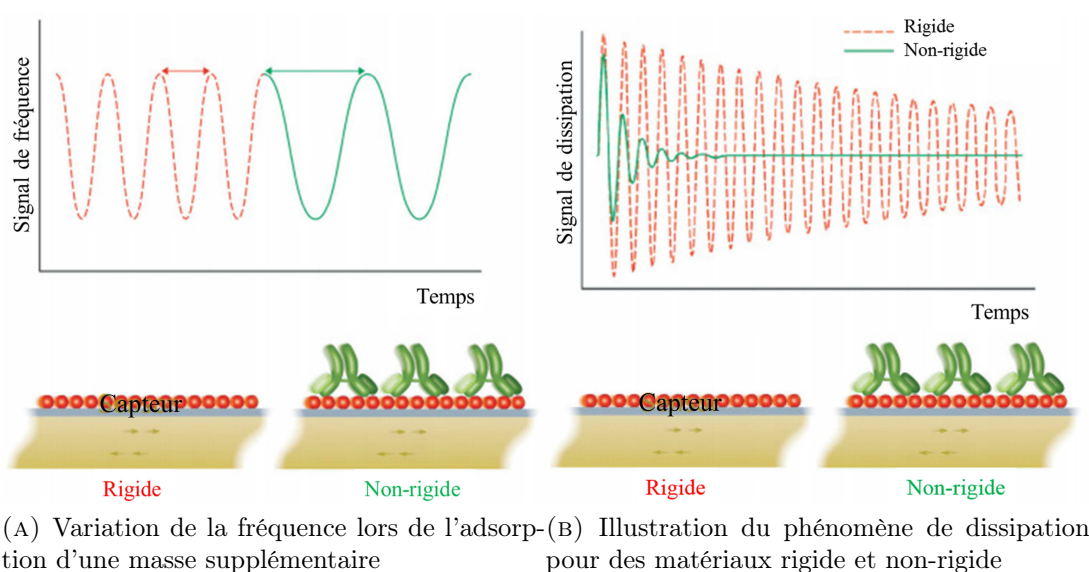


FIGURE 2.17 – Illustration des deux phénomènes mis en jeu au cours de l'utilisation de la microbalance à cristal de quartz [32]

Matériel utilisé

Les mesures d'adsorption ont été réalisées avec une microbalance *Qsense QCM-D E4* de la société Biolin Scientific (Göteborg, Suède). Des capteurs de quartz recouverts d'alumine *QSX 309 Al₂O₃* ont également été utilisés. Le dispositif (Figure 2.18) se compose :

- d'un module de mesure dans lequel s'intègre le capteur ;
- d'une microbalance avec la possibilité d'installer jusqu'à 4 modules de mesures en parallèle ;
- d'un système d'alimentation permettant d'appliquer les fréquences aux modules et d'enregistrer leurs réponses ;
- d'une pompe péristaltique ;
- d'un système informatique avec les logiciels *Q Sense Dfind* pour l'acquisition des données et *Q Tools* pour le traitement des données.

La concentration en polymère dans les solutions est fixée à $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ afin d'éviter de

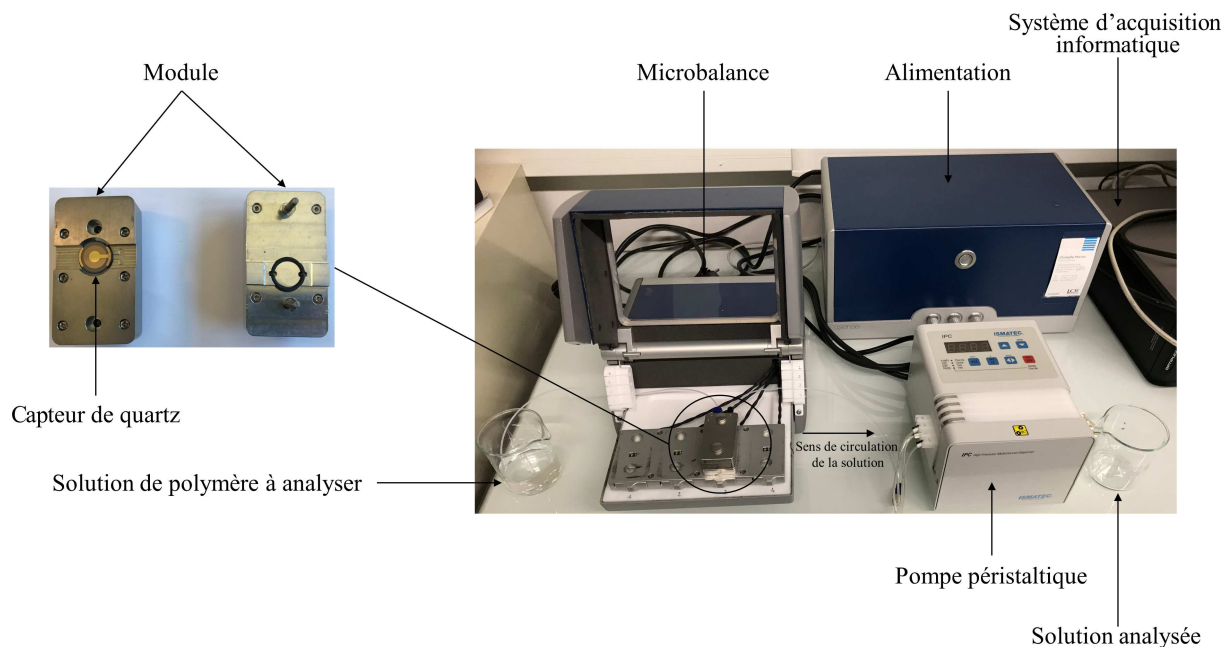


FIGURE 2.18 – Microbalance à cristal de quartz utilisée au laboratoire

boucher les tuyaux et les capillaires des modules. Le pH des solutions est ajusté à 8,0 avec une solution d'ammoniaque. Enfin, le débit de la pompe est de $0,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Dans cette thèse, seule la variation d'épaisseur en fonction du temps a été investiguée. De plus, afin de faciliter la superposition et la comparaison des courbes obtenues, un temps adimensionnel a été mis en place (la durée des manipulations pouvant varier entre les différentes solutions), défini par :

$$t_{\text{adimensionnel}} = \frac{t}{t_{\text{total de la manipulation}}} \quad (2.27)$$

Des mesures d'adsorption ont été réalisées sur l'acide acétique, l'acide propanoïque et l'acide para-hydroxybenzoïque, qui sont de petites molécules rigides, afin de vérifier si les valeurs d'épaisseurs obtenues correspondaient avec les valeurs d'épaisseurs théoriques. La figure 2.19 montre les épaisseurs obtenues à la surface du capteur de quartz recouvert d'alumine.

Les valeurs d'épaisseurs mesurées sont relativement proches des valeurs théoriques. La microbalance à cristal de quartz semble donc être une technique adaptée pour l'étude du comportement de polymères en solution à la surface d'un capteur recouvert d'alumine.

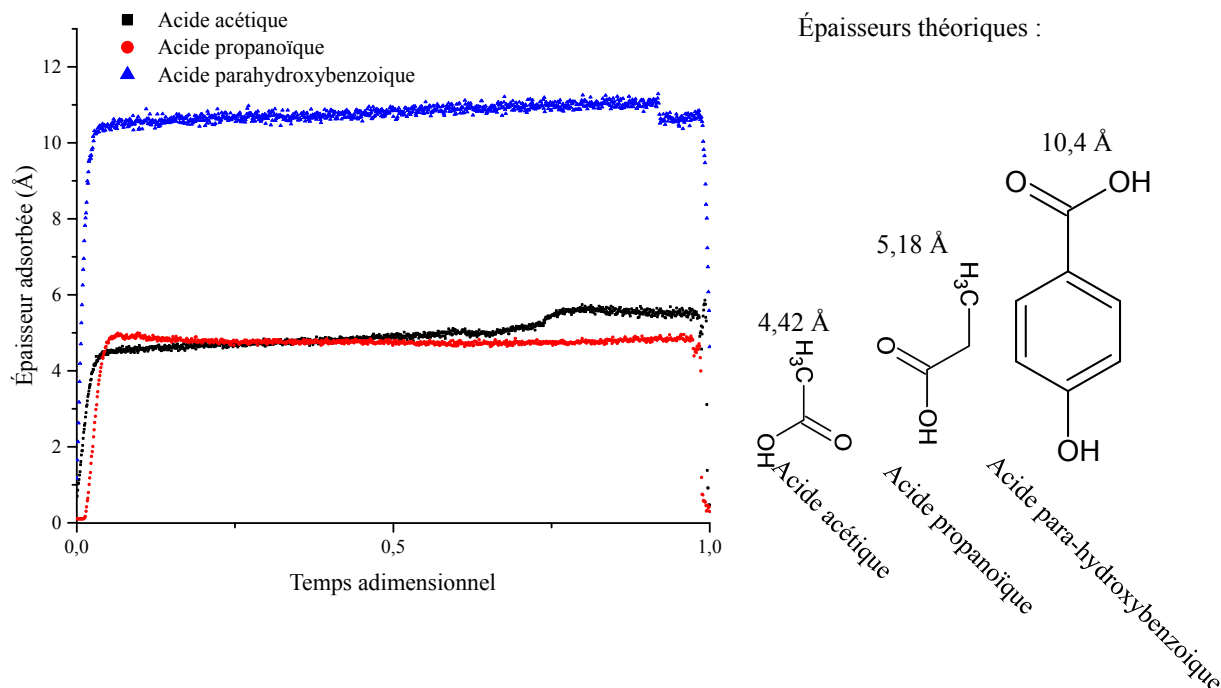


FIGURE 2.19 – Épaisseurs de petites molécules rigides adsorbées à la surface d'un capteur d'alumine mesurées avec la microbalance QCM-D

6 Coulage en bande

Un banc de coulage en bande fonctionnant en mode discontinu a été utilisé au cours de ces travaux de thèse. Un film siliconé a été employé en tant que support de coulage.

De plus, une épaisseur de coulage de 800 μm a été choisie afin d'obtenir des bandes crues d'environ 200 μm d'épaisseur (épaisseur typique pour les substrats céramiques). La vitesse de coulage a , quant à elle, été fixée à 1,5 $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$.

Il est alors possible de calculer le taux de cisaillement associés à ces deux paramètres à l'aide de la formule suivante :

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{e} = 31,3 \text{ s}^{-1} \quad (2.28)$$

avec $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement en s^{-1} , v la vitesse de coulage en $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ et e l'épaisseur de coulage en mm .

Après coulage des bandes, celles-ci sont séchées à température ambiante en rabattant le couvercle du banc de coulage. Après séchage, les bandes sont, soit découpées au laser pour en faire des éprouvettes (voir section suivante), soit découpées sous forme de disques de 30 mm à l'emporte-pièce. Certains disques sont ensuite thermocompressés à 75 °C avec une pression uniaxiale de 10 MPa pendant 10 minutes puis 50 MPa pendant 5 minutes pour en faire des pastilles d'environ 1 mm d'épaisseur afin d'augmenter la densité après frittage. Les pastilles et les disques non-thermocompressés sont ensuite traités thermiquement avec dans un premier temps le déliantage puis dans un second temps le frittage à 1600 °C pendant 1 heure. Le cycle de déliantage sera déterminé au cours de ces travaux.

7 Caractérisations mécaniques des bandes

7.1 Essais mécaniques en traction

Des tests de traction ont été réalisés afin de comparer les résistances mécaniques de bandes crues formulées avec différents liants. Ces tests ont été réalisés grâce à un équipement *Easy test EZ20* de la société Lloyd instruments avec un capteur de 100 N. Des éprouvettes avec une largeur de 15 mm et une hauteur de 40 mm (Figure 2.20) ont été découpées au laser dans les bandes crues séchées parallèlement et perpendiculairement à la direction de coulage. La vitesse de déplacement de la traverse a été réglée à $0,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

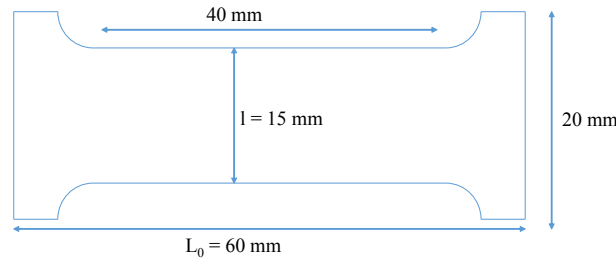


FIGURE 2.20 – Dimension des éprouvettes utilisées pour les tests de traction

Deux grandeurs peuvent alors être définies : l'allongement ϵ en % et la contrainte σ en Pa.

$$\epsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (2.29)$$

$$\sigma = \frac{F}{l \times e} \quad (2.30)$$

Avec L la longueur à l'instant t de l'éprouvette en mm, L_0 la longueur initiale de l'éprouvette en mm, F la force mesurée par le capteur à l'instant t , l la largeur de l'éprouvette dans la zone d'étirement en m et e l'épaisseur de l'éprouvette en m. Les courbes de la contrainte en fonction de l'allongement peuvent alors être tracées, et les valeurs de l'allongement et de la contrainte à la rupture sont relevées.

7.2 Mesures du taux de compacité des bandes frittées

Le taux de compacité des bandes frittées a été mesuré de façon géométrique sur des pastilles de 30 mm de diamètre et d'environ 1 mm d'épaisseur avant frittage selon l'équation :

$$\text{Compacité} = \frac{m_{\text{pastille}}}{\pi r_{\text{pastille}}^2 e_{\text{pastille}} \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (2.31)$$

avec m_{pastille} la masse de la pastille après frittage en g, r_{pastille} le rayon de la pastille après frittage en cm, e_{pastille} l'épaisseur de la pastille après frittage en cm et $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ la masse volumique de l'alumine de $3,97 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

La microstructure des bandes crues et frittées a également été étudiée avec un microscope électronique à balayage (MEB) environnemental Quanta 450 FEG.

Conclusion

Des additifs bio-sourcés ont été identifiés afin de substituer ceux traditionnellement utilisés dans le procédé du coulage en bande. Le lignosulfonate d'ammonium, extrait du pin maritime des Landes et résidu de la mise en pâte du bois, a été choisi comme potentiel dispersant. Puis, des polymères naturels filmogènes ont été sélectionnés comme liants potentiels. Il s'agit du psyllium, extrait mécaniquement du plantain des Indes, de la cellulose micro-cristalline, extraite chimiquement du bois et de la pectine de citron, extraite chimiquement de la peau de citron. Enfin, le glycérol, déjà bien connu de l'industrie céramique, a été utilisé comme plastifiant. De plus, différentes techniques ont été mises en œuvre pour caractériser les propriétés physico-chimiques des additifs précédemment cités et pour caractériser les suspensions et bandes d'alumines obtenues. L'ensemble des techniques de caractérisations présentées dans ce chapitre permettent également de mieux cerner les interactions entre les différents polymères bio-sourcés et les particules céramiques dans le cadre de cette thèse.

Bibliographie

- [1] Bimal P. Singh, Sarama Bhattacharjee, Laxmidhar Besra, and D. K. Sengupta. Electrokinetic and adsorption studies of alumina suspensions using Darvan C as dispersant. *Journal of Colloid and Interface Science*, 289(2) :592–596, 2005. doi:[10.1016/j.jcis.2005.03.096](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.03.096).
- [2] Brian J. Briscoe, Asad U. Khan, and Paul F. Luckham. Optimising the dispersion on an alumina suspension using commercial polyvalent electrolyte dispersants. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(14) :2141–2147, 1998. doi:[10.1016/S0955-2219\(98\)00147-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00147-2).
- [3] Jackson D. Megiatto, Bianca M. Cerrutti, and Elisabete Frollini. Sodium lignosulfonate as a renewable stabilizing agent for aqueous alumina suspensions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 82 :927–932, 2016. doi:[10.1016/j.ijbiomac.2015.11.004](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.11.004).
- [4] Xu Chunbao and Ferdosian Fatemeh. *Conversion of Lignin into Bio-Based Chemicals and Materials*. Springer-Verlag GmbH, 2017. ISBN 978-3-662-54957-5. doi:[10.1007/978-3-662-54959-9](https://doi.org/10.1007/978-3-662-54959-9).
- [5] L. Wicker and Y. Kim. Pectin and health. In *Encyclopedia of Food and Health*, volume 4, pages 289–293. Elsevier Ltd., 2016. ISBN 978-0-12-384947-2.
- [6] B. De Cindio, D. Gabriele, and F. R. Lupi. Pectin : Properties dtermination and uses. In *Encyclopedia of Food and Health*, volume 4, pages 294–300. Elsevier Ltd., 2016. ISBN 978-0-12-384947-2.
- [7] William G T Willats, J. Paul Knox, and Jørn Dalgaard Mikkelsen. Pectin : New insights into an old polymer are starting to gel. *Trends in Food Science and Technology*, 17(3) :97–104, 2006. ISSN 09242244. doi:[10.1016/j.tifs.2005.10.008](https://doi.org/10.1016/j.tifs.2005.10.008).
- [8] G. Tilly. Pectines. *Techniques de l'Ingénieur*, Décembre 2010.
- [9] J. A. Lopes da Silva and M. A. Rao. Pectins : Structure, functionality, and uses. In *Food Polysaccharides and Their Applications*, chapter 11, pages 353–411. Taylor and Francis, 2006. ISBN 978-0-8247-5922-3.
- [10] Djalal Trache, M. Hazwan Hussin, Caryn Tan Hui Chuin, Sumiyyah Sabar, M. R.Nurul Fazita, Owolabi F.A. Taiwo, T. M. Hassan, and M. K.Mohamad Haafiz. Microcrystalline cellulose : Isolation, characterization and bio-composites application - A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93 :789–804, 2016. doi:[10.1016/j.ijbiomac.2016.09.056](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.056).
- [11] D. G. Coffey, D. A. Bell, and A. Henderson. Cellulose and cellulose derivatives. In *Food Polysaccharides and Their Applications*, chapter 5, pages 147–179. Taylor and Francis, 2006. ISBN 978-0-8247-5922-3.

- [12] Gregory Thoorens, Fabrice Krier, Eric Rozet, Brian Carlin, and Brigitte Evrard. Understanding the impact of microcrystalline cellulose physicochemical properties on tabletability. *International Journal of Pharmaceutics*, 490(1-2) :47–54, 2015. doi:[10.1016/j.ijpharm.2015.05.026](https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2015.05.026).
- [13] C. Michon, V. Bosc, and G. Cuvelier. Gels de biopolymères naturels pour formulation agroalimentaire. *Techniques de l'Ingénieur*, Septembre 2010.
- [14] R. Masood and M. Miraftab. Psyllium : Current and Future Applications. *Medical and Healthcare Textiles*, pages 244–253, 2010. doi:[10.1533/9780857090348.244](https://doi.org/10.1533/9780857090348.244).
- [15] Baljit Singh. Psyllium as therapeutic and drug delivery agent. *International Journal of Pharmaceutics*, 334(1-2) :1–14, 2007. doi:[10.1016/j.ijpharm.2007.01.028](https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2007.01.028).
- [16] Rehana Khaliq, Ovidiu Tita, Maria Mihaela Antofie, and Camelia Sava. Industrial Application Of Psyllium : An Overview. *ACTA Universitatis Cibiniensis*, 67(1), 2015. doi:[10.1515/aucts-2015-0092](https://doi.org/10.1515/aucts-2015-0092).
- [17] Milton H. Fischer, Nanxiong Yu, Gary R. Gray, John Ralph, Laurens Anderson, and Judith A. Marlett. The gel-forming polysaccharide of psyllium husk (*Plantago ovata* Forsk). *Carbohydrate Research*, 339(11) :2009–2017, 2004. doi:[10.1016/j.carres.2004.05.023](https://doi.org/10.1016/j.carres.2004.05.023).
- [18] J. Bourret, I. El Younsi, M. Bienia, A. Smith, P. M. Geffroy, J. Marie, Y. Ono, T. Chartier, and V. Pateloup. Micro extrusion of innovative alumina pastes based on aqueous solvent and eco-friendly binder. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(7) :2802–2807, 2018. ISSN 1873619X. doi:[10.1016/j.jeurceramsoc.2018.02.018](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.02.018).
- [19] Martin Alberto Masuelli. Mark-Houwink Parameters for Aqueous-Soluble Polymers and Biopolymers at Various Temperatures. *Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry*, 2(2) :37–43, 2014. doi:[10.12691/jpbpc-2-2-2](https://doi.org/10.12691/jpbpc-2-2-2).
- [20] Mürside Kes and Bjørn E. Christensen. A re-investigation of the Mark-Houwink-Sakurada parameters for cellulose in Cuen : A study based on size-exclusion chromatography combined with multi-angle light scattering and viscometry. *Journal of Chromatography A*, 1281 :32–37, 2013. doi:[10.1016/j.chroma.2013.01.038](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.01.038).
- [21] L. Picton and D. Le Cerf. Chromatographie d'exclusion stérique multi-détection. *L'actualité Chimique*, 422-423 :59–64, 2017.
- [22] National Academy of Sciences. *Food Chemicals Codex*, volume 3. National Academy Press, 1972. ISBN 0309030900.
- [23] SETARAM Instrumentation. Labsys evo atd / dsc (analyse thermique). URL <http://www.setaram.fr/setaram-products/analyse-thermique/labsys-evo-dtadsc-2/>.

- [24] Howard A. Barnes. Thixotropy - A review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 70(1-2) :1–33, 1997. doi:[10.1016/S0377-0257\(97\)00004-9](https://doi.org/10.1016/S0377-0257(97)00004-9).
- [25] G Couarraze, J.-L. Grossiord, and N. Huang. *Initiation à la rhéologie : bases théoriques et applications expérimentales*. Éditions Lavoisier, 2014. ISBN 978-2-7430-1568-8.
- [26] Hervé Gouré-Doubi, Céline Martias, Agnès Smith, Nicolas Villandier, Vincent Sol, Vincent Gloaguen, and Geneviève Feuillade. Adsorption of fulvic and humic like acids on surfaces of clays : Relation with SUVA index and acidity. *Applied Clay Science*, 154(October 2017) :83–90, 2018. doi:[10.1016/j.clay.2017.12.036](https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.036).
- [27] Yu Liu. Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated? *Journal of Chemical and Engineering Data*, pages 1981–1985, 2009. doi:[10.1021/je800661q](https://doi.org/10.1021/je800661q).
- [28] Dongjie Yang, Huijing Li, Yanlin Qin, Ruisheng Zhong, Mengxian Bai, and Xue Qing Qiu. Structure and Properties of Sodium Lignosulfonate with Different Molecular Weight Used as Dye Dispersant. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36(4) :532–539, 2015. doi:[10.1080/01932691.2014.916221](https://doi.org/10.1080/01932691.2014.916221).
- [29] Debra Mohnen. Pectin structure and biosynthesis. *Current Opinion in Plant Biology*, 11(3) :266–277, 2008. doi:[10.1016/j.pbi.2008.03.006](https://doi.org/10.1016/j.pbi.2008.03.006).
- [30] Lisa Palmqvist and Krister Holmberg. Dispersant adsorption and viscoelasticity of alumina suspensions measured by quartz crystal microbalance with dissipation monitoring and in situ dynamic rheology. *Langmuir*, 24(18) :9989–9996, 2008. ISSN 07437463. doi:[10.1021/la800719u](https://doi.org/10.1021/la800719u).
- [31] Gunnar Duner, Esben Thormann, and Andra Dedinaite. Quartz Crystal Microbalance with Dissipation (QCM-D) studies of the viscoelastic response from a continuously growing grafted polyelectrolyte layer. *Journal of Colloid and Interface Science*, 408(1) :229–234, 2013. doi:[10.1016/j.jcis.2013.07.008](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.008).
- [32] Biolin Scientific. Quartz crystal microbalance with dissipation (qcm-d) - technology note 1. URL <https://www.biolinscientific.com/measurements/qcm-d>.

Caractéristiques des additifs bio-sourcés utilisés

Sommaire

	Introduction	76
1	Caractéristiques générales des additifs bio-sourcés	76
1.1	Détermination des masses molaires	76
1.1.1	Masses molaires des dispersants	76
1.1.2	Masses molaires des liants	77
1.2	Étude de la dégradation en température des additifs bio-sourcés	81
1.2.1	Lignosulfonate d'ammonium	81
1.2.2	Liants	82
1.2.3	Détermination du cycle de déliantage	86
2	Étude de l'impact du lignosulfonate d'ammonium sur la sta-	
	bilité de la suspension	86
2.1	Étude comparative des dispersants sur la stabilité de la suspension	87
2.2	Étude des charges de surface de l'alumine en présence de dispersant	88
2.3	Détermination du taux de dispersant optimal	90
3	Étude des propriétés liantes des polysaccharides	91
3.1	Rhéologie des gels	91
3.2	Vieillessement des gels	93
3.3	Étude de l'affinité des liants avec l'alumine par QCM-D	95

Introduction

Ce chapitre a pour objectif d'étudier les interactions entre les additifs bio-sourcés et les particules céramiques en suspension. Dans un premier temps, les masses molaires de ces additifs seront déterminées afin d'avoir une idée sur les quantités de matière introduites dans les suspensions. Puis, la dégradabilité en température des polymères bio-sourcés sera étudiée dans le but d'optimiser le cycle de déliantage.

Dans un deuxième temps, l'impact du lignosulfonate d'ammonium sur la stabilité de la suspension sera examiné et comparé à d'autres dispersants, notamment le Darvan C-N.

Finalement, dans un dernier temps, le pouvoir liant de la pectine de citron, de la cellulose microcristalline et du psyllium est étudié à travers la caractérisation du comportement rhéologique des gels formés en lien avec les masses molaires.

1 Caractéristiques générales des additifs bio-sourcés

Les caractéristiques générales telles que les masses molaires, la composition en sucres et la dégradation en température des additifs bio-sourcés sont d'abord déterminées.

1.1 Détermination des masses molaires

Les masses molaires des liants et des dispersants sont tout d'abord déterminées afin d'évaluer les quantités de matière introduites dans les suspensions pour permettre une meilleure compréhension des interactions entre les molécules et les particules céramiques dans la suspension.

1.1.1 Masses molaires des dispersants

Les masses molaires en poids M_w et en nombre M_n , l'indice de polydispersité $D = \frac{M_w}{M_n}$ et le rayon hydrodynamique Rh_w du lignosulfonate d'ammonium ont été déterminés par chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion statique multi-angle (SEC-MALLS). Ces résultats sont comparés à ceux réalisés sur le Darvan C-N. Pour cela, les polymères sont mis en solution à 25 °C et à une concentration de $5,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ pour le lignosulfonate d'ammonium et à $10,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ pour le Darvan C-N dans une solution de LiNO_3 à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ filtrée à $0,1 \mu\text{m}$. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.1.

	M_n ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	M_w ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	D	Rh_w (nm)
Lignosulfonate d'ammonium	$38\,000 \pm 380$	$113\,000 \pm 565$	3	$4 \pm 0,08$
Darvan C-N	$9\,800 \pm 98$	$15\,500 \pm 80$	1,6	$3,5 \pm 0,07$

TABLEAU 3.1 – Données du lignosulfonate d'ammonium et du Darvan C-N

Les masses molaires en nombre et en poids sont respectivement de $38\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $113\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le lignosulfonate d'ammonium et sont de $9800 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $15\,500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

pour le Darvan C-N. La structure respective des deux molécules explique les différences de masses molaires obtenues : le lignosulfonate ayant un motif de répétition avec une masse molaire plus importante que celui du Darvan C-N. Une répulsion stérique plus importante peut ainsi être logiquement attendue pour le lignosulfonate d'ammonium, qui a une masse molaire plus importante, que le Darvan C-N. En revanche, leurs rayons hydrodynamiques sont quasiment équivalents avec 4 nm pour le lignosulfonate d'ammonium et 3,5 nm pour le Darvan C-N. Le volume qu'occupent ces deux molécules en solution est donc quasiment similaire.

1.1.2 Masses molaires des liants

Pour déterminer les masses molaires des liants, la chromatographie d'exclusion stérique n'est pas suffisante, car la cellulose microcristalline, insoluble dans l'eau, n'est pas analysable avec la colonne utilisée. La détermination de sa masse molaire est effectuée par viscosimétrie capillaire basée sur la relation de Mark Houwink (présentée en Chapitre 2). Cependant, la viscosimétrie capillaire ne permet pas de déterminer la masse molaire du psyllium car les coefficients de Mark Houwink ne sont pas disponibles dans la littérature. Finalement, seule la pectine de citron est analysable par les deux méthodes, ce qui permet d'obtenir une étude comparative entre les deux méthodes.

Pectine de citron

Le degré d'estérification de la pectine a été préalablement déterminé par la méthode décrite dans le Chapitre 2. Le résultat obtenu est un degré d'estérification de 55 % indiquant sa parfaite solubilité et gélification dans l'eau sans ajout d'ions chélateurs.

Puis, la pectine de citron a été analysée par chromatographie d'exclusion stérique SEC-MALLS. Pour cela, elle est mise en solution à 25 °C dans une solution de $LiNO_3$ à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La solution est placée sous agitation magnétique pendant 24 heures puis est filtrée à $0,45 \mu\text{m}$ avant l'analyse. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.2.

	M_n ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	M_w ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	D	Rh_w (nm)	% de récupération
Pectine	$77\,000 \pm 770$	$165\,000 \pm 825$	2,1	$18 \pm 0,02$	100 %

TABLEAU 3.2 – Masses molaires de la pectine déterminées par SEC-MALLS

L'analyse de la pectine est représentative avec un taux de récupération de 100 % et des M_n et M_w de $77\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $165\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectivement.

La masse molaire moyenne en poids M_w de la pectine a également été déterminée par des mesures de viscosimétrie capillaire. La figure 3.1 présente les résultats des mesures de viscosité réduite (η_{red}) en fonction de la concentration en pectine citron. Les mesures sont effectuées dans une solution à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de $NaCl$ à 26,6 °C.

Il est donc possible de déterminer la viscosité intrinsèque $[\eta]$ qui correspond à l'ordonnée à l'origine des deux droites tracées. En régime dilué, la relation de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) permet de relier la viscosité intrinsèque à la masse moléculaire en poids

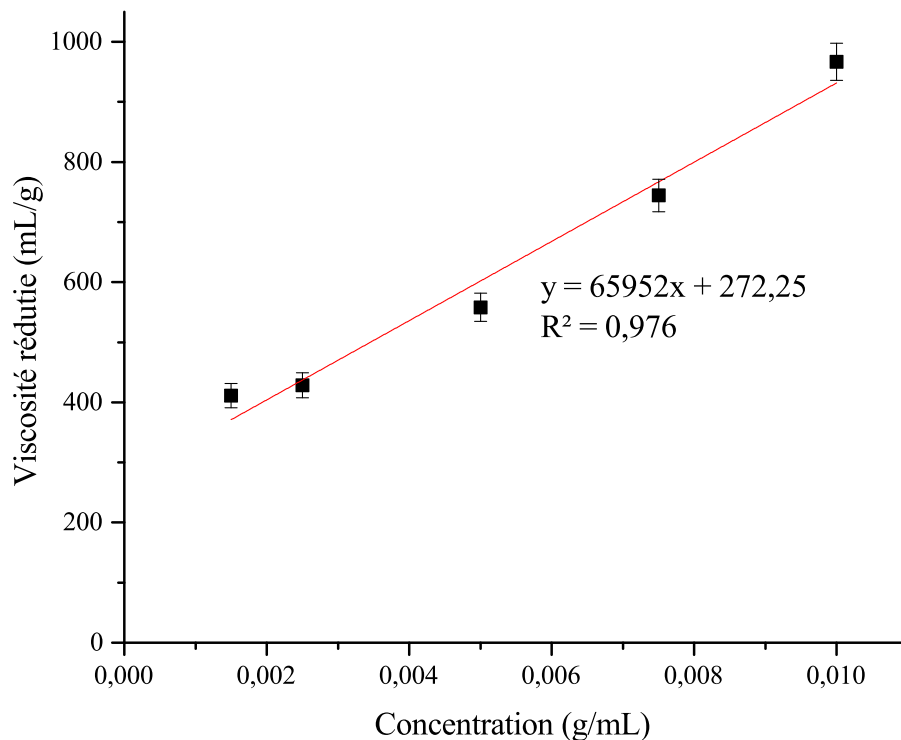


FIGURE 3.1 – Viscosité réduite en fonction de la concentration pour la détermination de la masse molaire de la pectine

M_w en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ [1] :

$$[\eta] = K(M_w)^\alpha \quad (3.1)$$

avec K et α des coefficients empiriques dépendant du polymère étudié. Les coefficients utilisés sont ceux donnés par Masuelli [2] pour la pectine ($K = 0,0234 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ et $\alpha = 0,8221$ à $26,6^\circ\text{C}$).

Le tableau 3.3 présente les résultats.

	$[\eta]$ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	K	α	M_w ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Pectine	$272,25 \pm 17$	0,0234	0,8221	$88\,220 \pm 300$

TABLEAU 3.3 – Estimation de la masse molaires en poids de la pectine

Une masse molaire en poids M_w de $88\,220 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ est obtenue avec cette méthode.

Des différences de masses molaires en poids (pratiquement du simple au double) sont observées entre la chromatographie SEC et la méthode viscosimétrique. Ces différences sont certainement dues au fait que les paramètres utilisés ne sont pas parfaitement adaptés à la pectine de citron étudiée au cours de ces travaux de thèse, étant donné qu'il existe une infinité de pectine de citron, chaque fruit ayant une structure plus ou moins unique. Il apparaît ainsi compliqué d'avoir des coefficients universels pour la relation de Mark-Houwink. La méthode viscosimétrique est ainsi utilisée pour obtenir une estimation des masses molaires lorsqu'il n'est pas possible d'accéder à la chromatographie d'exclusion stérique ou qu'un polymère n'est pas analysable par cette méthode plus précise.

Cellulose microcristalline

La masse molaire en poids de la cellulose microcristalline a été déterminée par la méthode viscosimétrique. Les mesures ont été effectuées dans une solution à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de cupriéthylènediamine afin de solubiliser la cellulose à 20°C . La figure 3.2 présente les résultats des mesures de viscosité réduite (η_{red}) en fonction de la concentration en polymère bio-sourcé.

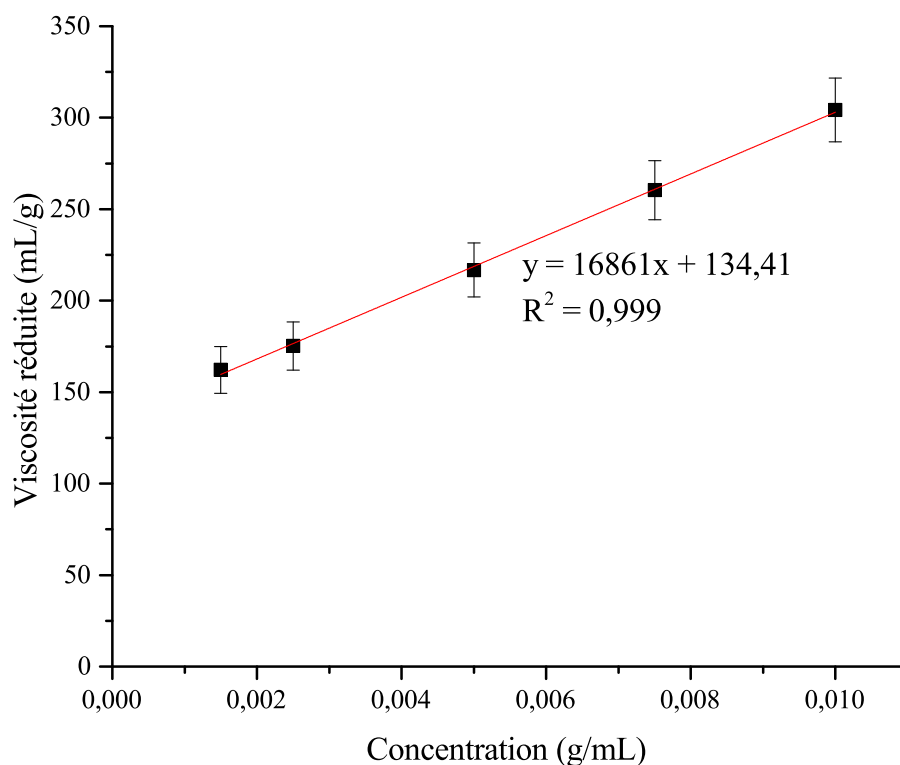


FIGURE 3.2 – Viscosité réduite en fonction de la concentration pour la détermination de la masse molaire de la cellulose microcristalline

Les coefficients de Mark-Houwink utilisés sont ceux donnés par Kes and Christensen [3]. Le tableau 3.4 présente les résultats.

	$[\eta]$ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	K	α	M_w ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Cellulose microcristalline	$134,41 \pm 12$	0,0640	0,7000	$55\,728 \pm 236$

TABLEAU 3.4 – Estimation des masses moléculaires en poids de la cellulose microcristalline

Une masse molaire en poids de $55\,728 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ est obtenue pour la cellulose microcristalline dans une solution de cupriéthylènediamine.

Psyllium P99

La détermination des masses molaires du psyllium P99 a été effectuée par SEC-MALLS. Pour cela, le psyllium est mis en solution 80°C et $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ dans une solution

de $LiNO_3$ à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ filtrée à $0,1 \mu\text{m}$. La solution est ensuite placée sous agitation magnétique pendant 24 heures puis est filtrée à $0,45 \mu\text{m}$ avant l'analyse.

Les résultats sont présentés dans le tableau 3.5.

	M_n ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	M_w ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	D	Rh_w (nm)	% de récupération
Psyllium P99	$190\,000 \pm 11\,400$	$995\,000 \pm 10\,000$	5,1	26 ± 1	11 %

TABLEAU 3.5 – Masses moléculaires et rayons hydrodynamiques du psyllium P99

Le psyllium P99 a une tendance plus agrégative dans le solvant considéré menant à d'importantes pertes à la filtration (seulement 11 % de taux de récupération). L'analyse est donc faiblement représentative. Néanmoins, des masses molaires M_n et M_w respectivement de l'ordre de $200\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $1\,000\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ avec une polydispersité importante de 5,1 sont obtenues.

Conclusion

Le tableau 3.6 récapitule les différents résultats obtenus dans cette partie.

	M_n ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	M_w ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Solvant utilisé	% de récupé- ration	Méthode utilisée	Degré d'estérifi- cation
Pectine	77 000	165 000	$LiNO_3$ $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	100 %	SEC- MALS	55 %
	/	88 220	$NaCl$ $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	/	Viscosi- métrie	
Psyllium P99	190 000	995 000	$LiNO_3$ $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	11 %	SEC- MALS	/
Cellulose micro- cristal- line	/	55 728	$CuEN$ $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	/	Viscosi- métrie	/

TABLEAU 3.6 – Tableau récapitulatif des propriétés des polysaccharides utilisés en tant que liant

Il est encore difficile de comparer les résultats répertoriés dans le tableau 3.6. La cellulose microcristalline a été analysée dans un autre solvant que l'eau et le pourcentage de polymère analysé pour le psyllium P99 est très faible. Toutefois, il est possible de dire qu'à masse équivalente de polysaccharide, il y aura plus de molécules de cellulose microcristalline que de molécules de pectine de citron et beaucoup moins de molécules de psyllium.

1.2 Étude de la dégradation en température des additifs bio-sourcés

Un critère important à prendre en compte lors du développement de nouvelles suspensions est la dégradation en température des additifs qui permet de déterminer le cycle de déliantage qui vise à minimiser les contraintes mécaniques et la consommation d'énergie lors de la pyrolyse des additifs. Pour cela, des analyses thermodifférentielles et thermogravimétriques sous air ont été réalisées de 30 à 800 °C sur les polymères bio-sourcés. Des analyses thermogravimétriques couplées à un spectromètre de masse sous argon ont également été effectuées afin de déterminer les gaz émis. Il est à noter que sous argon les phénomènes mis en jeu au cours de la dégradation thermique ne sont pas les mêmes que sous air et que la dégradation n'est pas totale à 800 °C, ainsi les pertes de masse sont incomplètes atteignant en moyenne 80 %. Néanmoins, cela permet d'avoir une idée sur les principaux gaz relargués au cours du déliantage.

1.2.1 Lignosulfonate d'ammonium

La figure 3.3 représente les analyses thermodifférentielle et thermogravimétrique du lignosulfonate d'ammonium réalisées de 30 à 800 °C.

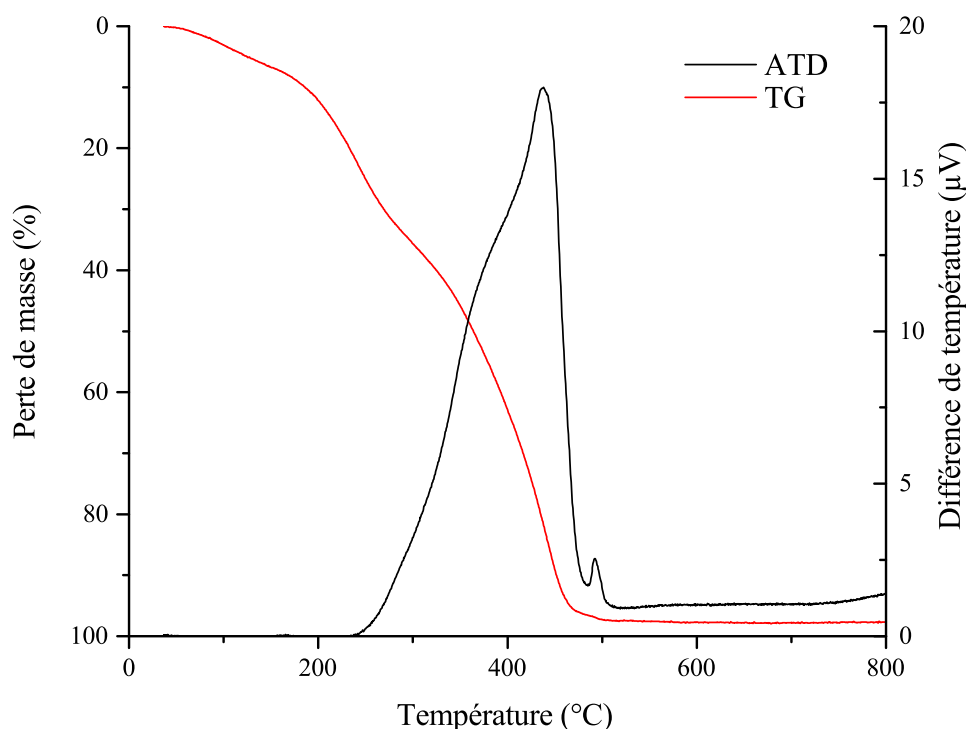


FIGURE 3.3 – ATD couplée TG sous air pour le lignosulfonate d'ammonium

Il est remarqué que trois pics exothermiques sont obtenus : un premier à environ 380 °C, un deuxième pic à environ 400 °C et un dernier pic vers 490 °C qui correspondent à la majeure partie de la perte de masse. L'information importante à noter est que la dégradation s'arrête à environ 500 °C avec une perte de masse de 98 %. Au delà de 500 °C, la perte de masse est nulle.

La figure 3.4 montre donc l'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée au spectromètre de masse pour le lignosulfonate d'ammonium.

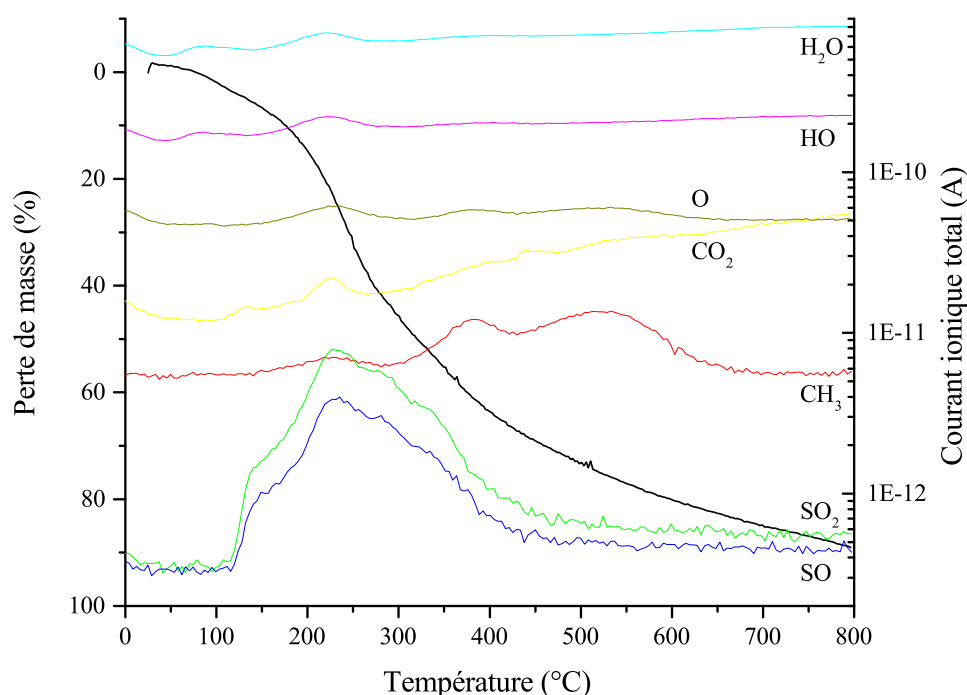


FIGURE 3.4 – ATG couplée au spectromètre de masse sous argon pour le lignosulfonate d'ammonium

Il est alors remarqué que la chaîne carbonée et les groupes alcooliques du lignosulfonate d'ammonium sont principalement décomposés en fragments de H_2O , OH° , CO_2 et CH_3° alors que les groupes d'acides sulfoniques se dégradent sous forme de fragments SO et SO_2 .

1.2.2 Liants

La figure 3.5 montre les courbes d'ATD/ATG obtenues pour chacun des polysaccharides.

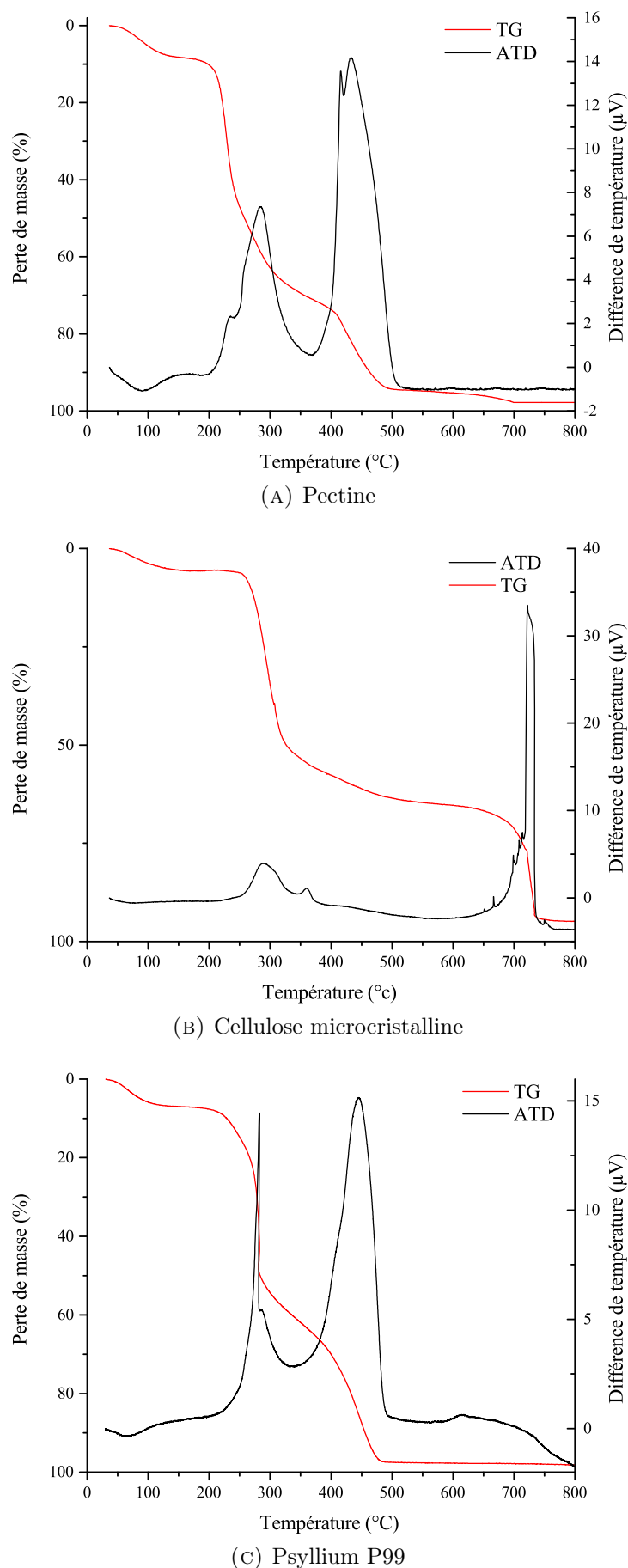


FIGURE 3.5 – Analyses thermodifférentielles et thermogravimétriques de la pectine, de la cellulose microcristalline et du psyllium P99

Pour la pectine, la dégradation thermique se déroule principalement en deux étapes

avec une première perte de masse entre 200 °C et 350 °C, et une seconde perte de masse entre 350 °C et 500 °C. Au delà de 500 °C, la perte de masse est pratiquement nulle et est de 98 %.

La dégradation thermique de la cellulose microcristalline se déroule également en deux étapes avec une première perte de masse aux environs de 300 °C et une seconde perte de masse à 750 °C. La perte de masse totale est de 95 % à 800 °C. Une température de pyrolyse élevée n'est pas recherchée car elle implique un cycle de déliantage très long.

Pour le psyllium, la dégradation thermique a aussi lieu en deux étapes avec une première perte de masse à environ 250 °C et une deuxième entre 350 °C et 500 °C. Après cette température, la perte de masse ne varie plus et est de 98 %.

Finalement, afin d'éviter des contraintes trop importantes au sein du matériau et afin d'éviter une pyrolyse incomplète des additifs au moment du déliantage, il sera nécessaire de faire une lente montée en température (typiquement $1\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$) entre 20 et 600 °C pour les bandes fabriquées avec la pectine de citron et le psyllium, et entre 20 et 800 °C pour les bandes fabriquées avec la cellulose microcristalline.

La figure 3.6 présente les différentes courbes obtenues d'analyses thermogravimétriques couplées au spectromètre de masse sous argon pour les polysaccharides.

Concernant la pectine, les fonctions acides, alcools et esters sont principalement dégradées sous forme de fragments H_2O , HO , O_2 , O , CO_2 et CH_2OH tandis que le squelette carboné est plutôt dégradé sous forme de fragments C_2H_5 et CH_3 .

Pour la cellulose cristalline, qui ne contient que des fonctions acides, les principaux fragments émis sont H_2O , C_2H_4 , OH , O , CO_2 , C_2H_3 et CH_3 .

Enfin, le psyllium est majoritairement dégradé sous forme de H_2O , OH , O , CO_2 , C_2H_5 , CH_3 et C_2H_2 .

Pour conclure, la dégradation thermique de ces molécules provoque principalement l'émanation d'eau et de fragments OH . Ces émanations, qui se réalisent entre 200 °C et 300 °C sont certainement dues aux fonctions alcools qui composent ces polysaccharides. Quant aux squelettes carbonés, ils se dégradent majoritairement sous forme de fragments CH_3 , C_2H_5 , C_2H_2 et C_2H_3 . Des fragments CO_2 , O_2 et O sont également émis au cours de la dégradation thermique de ces molécules. Ces résultats semblent plutôt en accord avec les résultats de Aburto et al. [4] et Lin et al. [5] qui proposent respectivement des mécanismes de pyrolyse de la pectine et de la cellulose.

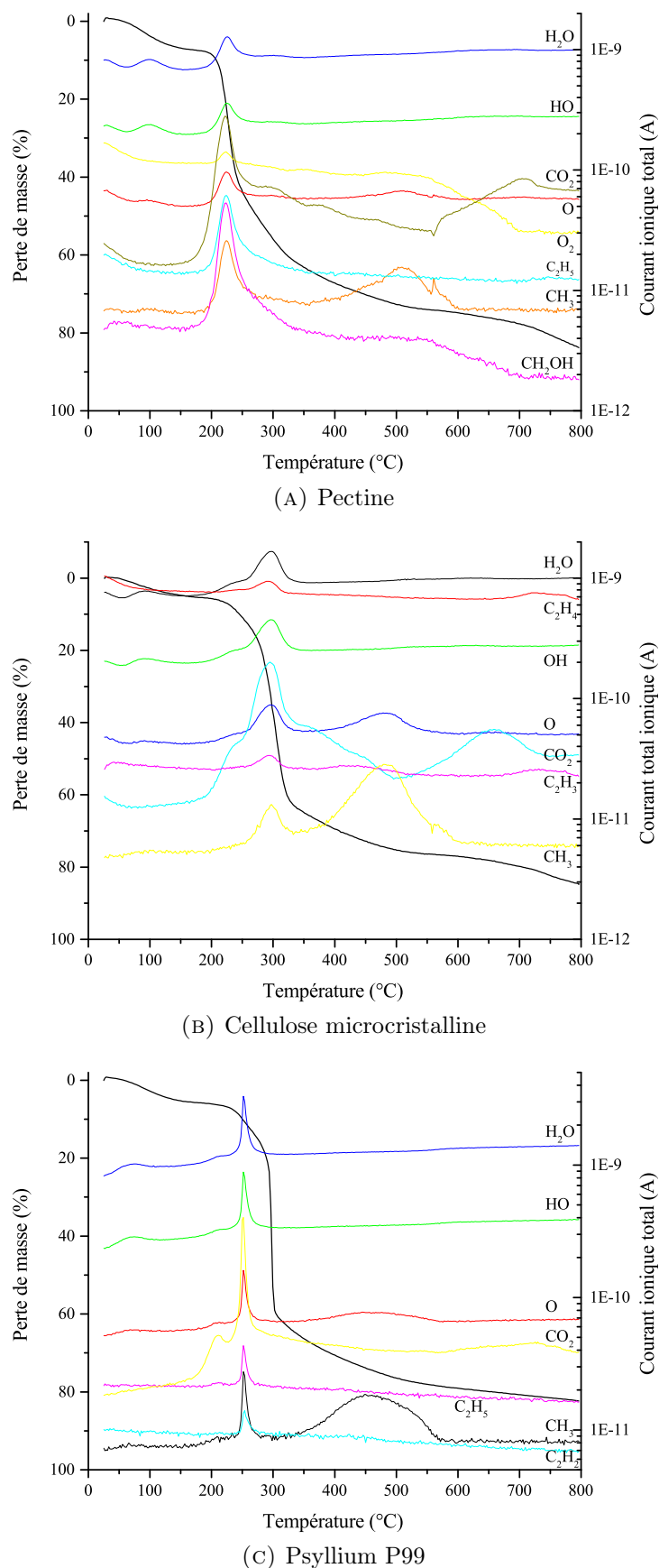


FIGURE 3.6 – Analyses thermogravimétriques couplées au spectromètre de masse pour la pectine, la cellulose microcristalline et le psyllium P99

1.2.3 Détermination du cycle de déliantage

Il est désormais possible de déterminer le cycle de déliantage à l'aide des résultats des analyses ATD/ATG. Il vient d'être vu que la pyrolyse des additifs bio-sourcés se termine à 600 °C sauf pour la cellulose microcristalline dont la pyrolyse se termine à 800 °C. Ainsi, afin d'éviter des contraintes mécaniques trop importantes au sein du matériau, une lente montée en température de $1\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ est effectuée entre 100 et 600 °C (800 °C pour la cellulose microcristalline). Puis une montée en température est réalisée jusqu'à 1200 °C à $5\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$. Un pré-frittage est alors opéré pendant une heure puis une descente en température est exécutée. La figure 3.7 montre le cycle de déliantage proposé. Ce cycle sera ainsi utilisé au cours du Chapitre 5 lors de l'étape des traitements thermiques des bandes d'alumine.

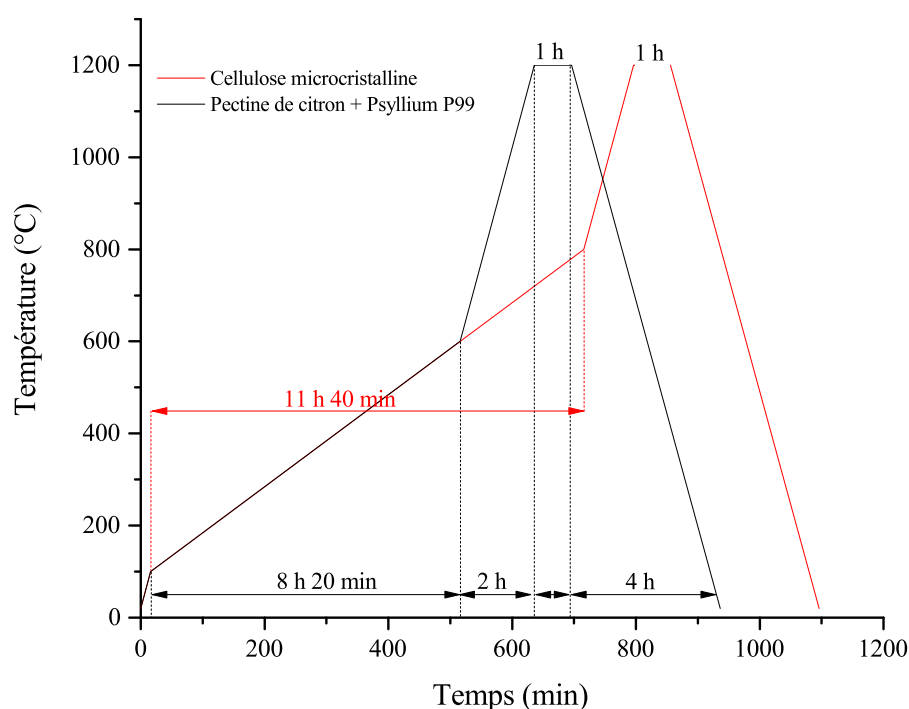


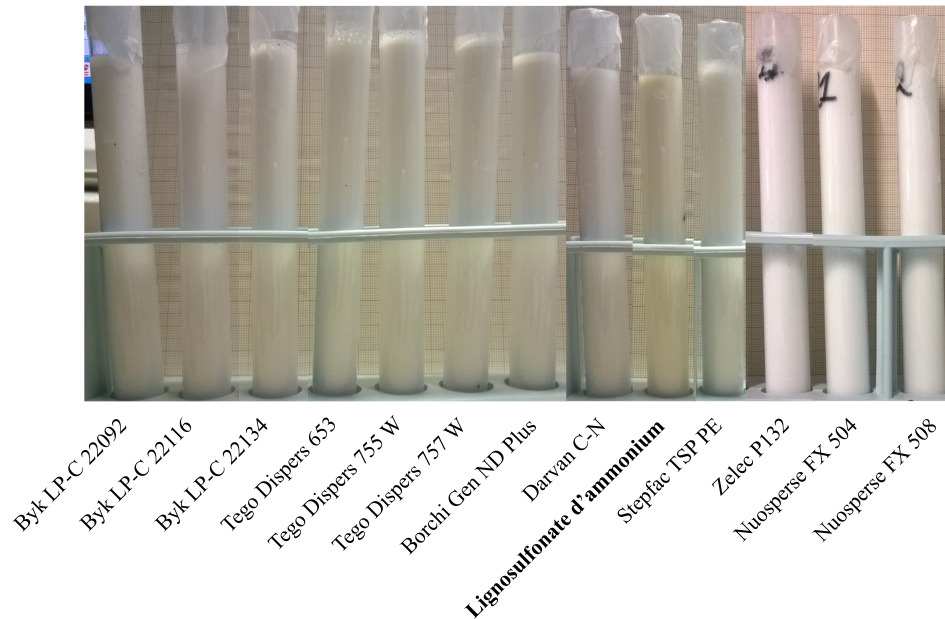
FIGURE 3.7 – Cycle de déliantage en fonction du liant utilisé

2 Étude de l'impact du lignosulfonate d'ammonium sur la stabilité de la suspension

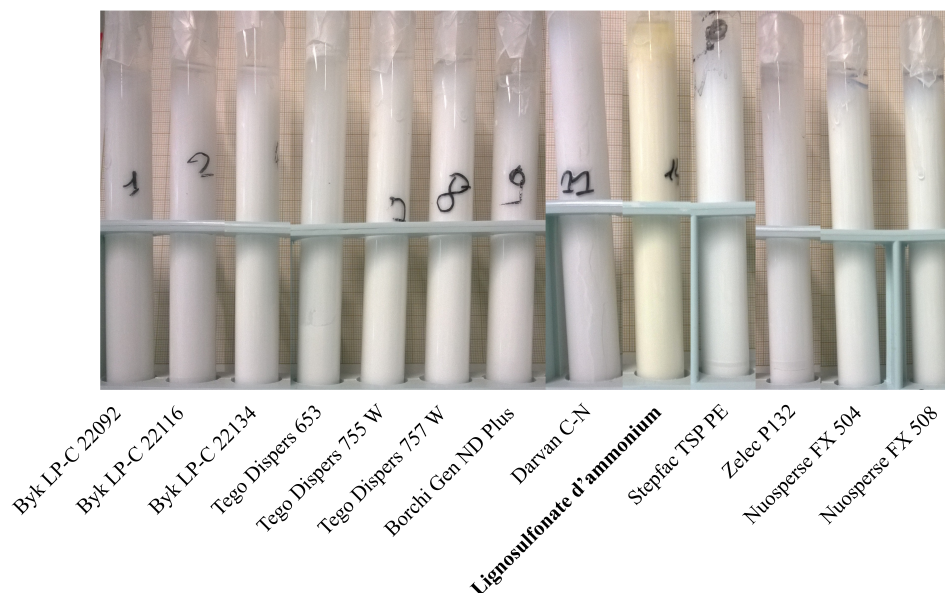
L'efficacité du lignosulfonate d'ammonium a d'abord été étudiée en comparant la stabilité des suspensions à celle obtenue avec d'autres dispersants à travers des tests de sédimentation. Puis, les répulsions électrostatiques développées par le lignosulfonate ont été étudiées par l'intermédiaire de mesures de potentiel zêta. Enfin, l'efficacité du dispersant et sa concentration optimale ont été déterminées à travers des mesures de viscosité des suspensions.

2.1 Étude comparative des dispersants sur la stabilité de la suspension

Des tests de sédimentation ont été réalisés afin de comparer l'efficacité du lignosulfonate d'ammonium sur la stabilité de la suspension par rapport à celle obtenue avec d'autres dispersants. Des suspensions avec l'ajout de 1 %_m de dispersant par rapport à la quantité d'alumine ont été réalisées. Ce taux correspond au taux optimal souvent utilisé dans le procédé du coulage en bande. Les photographies des tubes à essais ont été prises 2 heures (Figure 3.8a) et 50 heures (Figure 3.8b) après le début du test de sédimentation.



(A) Sédimentation à $t + 2$ heures



(B) Sédimentation à $t + 50$ heures

FIGURE 3.8 – Clichés des tests de sédimentation

Les hauteurs des dépôts de sédimentation H peuvent alors être comparées. Plus cette hauteur est faible, plus le dispersant est efficace. La figure 3.9 montre les résultats.

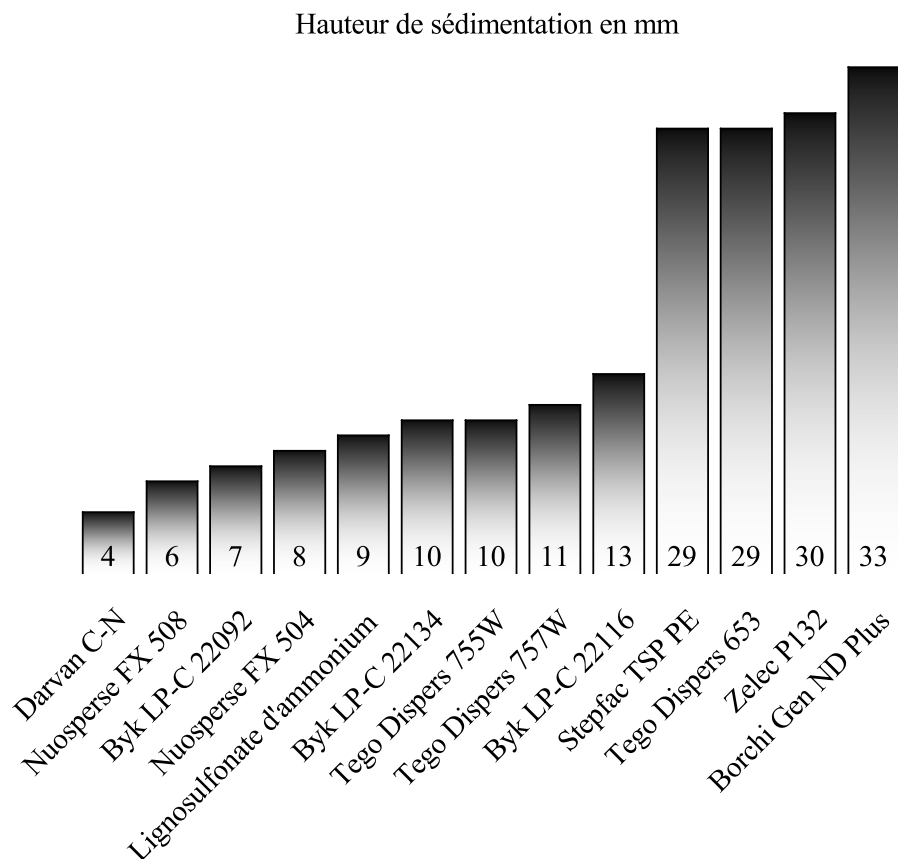


FIGURE 3.9 – Rapport des fronts de sédimentation pour les différents dispersants après 50 heures de test

Il est noté qu'un groupe de 9 dispersants a une hauteur de front de sédimentation inférieure à 15 mm, le meilleur d'entre eux étant le Darvan C-N avec une hauteur de 4 mm. Parmi ces 9 dispersants se trouve le lignosulfonate d'ammonium, qui est le seul bio-sourcé, avec une hauteur de sédiments de 9 mm. Son efficacité de dispersion semble donc être équivalente à celle des dispersants couramment utilisés.

Des essais de potentiel zêta et des mesures de rhéologie ont donc ensuite été menés afin de quantifier son efficacité à disperser les particules d'alumine. Ces résultats seront comparés avec ceux obtenus par le Darvan C-N.

2.2 Étude des charges de surface de l'alumine en présence de dispersant

Des mesures de potentiel zêta en fonction du pH ont été menées dans le but d'évaluer l'intensité des forces électrostatiques répulsives entre les particules d'alumine au sein de la suspension ainsi que la stabilité de la suspension dans le temps. La figure 3.10 illustre le potentiel zêta de trois suspensions d'alumine en fonction du pH :

- une suspension sans dispersant ;
- une suspension avec 1 %_m de Darvan C-N par rapport à la quantité d'alumine ;
- une suspension avec 1 %_m de lignosulfonate d'ammonium par rapport à la quantité d'alumine.

Un ajout de 1 %_m de dispersant par rapport à la quantité d'alumine a été utilisé pour l'ensemble de ces mesures. L'influence du taux de lignosulfonate d'ammonium dans la suspension sera étudiée dans la section suivante par l'intermédiaire de mesures de rhéologie sur la suspension.

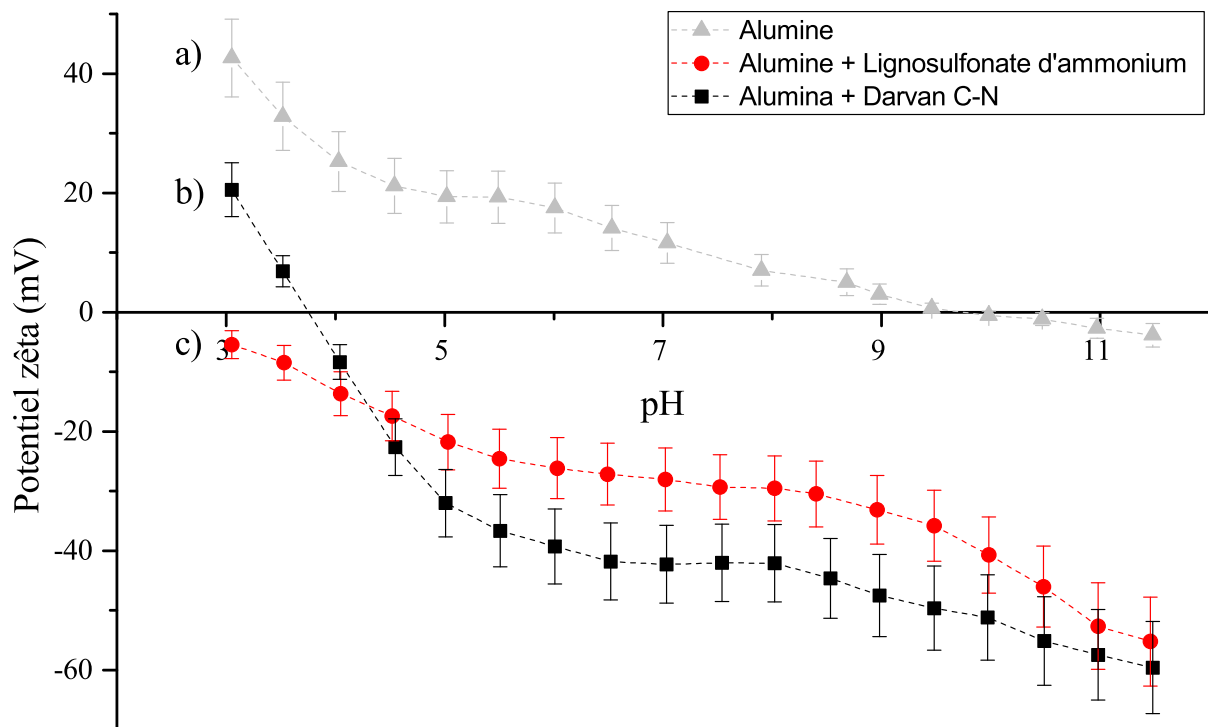


FIGURE 3.10 – Potentiel zêta en fonction du pH pour a) l'alumine seule b) l'alumine en présence de lignosulfonate d'ammonium et c) l'alumine en présence de Darvan C-N

Aux pH acides, les valeurs de potentiel zêta de la suspension d'alumine sont élevées, ce qui correspond à une protonation des groupes hydroxyles à la surface de l'alumine. Quand les valeurs de pH augmentent, la déprotonation commence à avoir lieu jusqu'au point isoélectrique (PIE) de 9,5 (valeur traditionnelle de la littérature [6]). Les valeurs de potentiel zêta sont ensuite négatives pour des valeurs de pH supérieures à 9,5.

Les valeurs de potentiel zêta de la suspension d'alumine avec le Darvan C-N sont largement négatives pour des valeurs des pH > 3,8 et le PIE est décalé vers les pH acides.

Les valeurs de potentiel zêta de la suspension d'alumine avec le lignosulfonate d'ammonium sont négatives sur toute la gamme de pH investiguée, car les groupes d'acides sulfoniques ont un pKa < 1 et sont déprotonés sur large gamme de pH.

Une suspension est considérée comme stable lorsque sa valeur absolue de potentiel zêta est supérieure ou égale à 30 mV [7]. Au cours de cette thèse, les suspensions ont été formulées sans modification de pH ; le pH "naturel" des suspensions est compris entre 8 et 9. À ces valeurs de pH, les valeurs de potentiel zêta sont environ égales à 3 mV pour l'alumine seule, -30 mV pour l'alumine dispersée avec le lignosulfonate et -45 mV pour l'alumine dispersée avec le Darvan C-N. Ces deux dernières valeurs sont supérieures ou égales à 30 mV en valeur absolue, ce qui veut dire le lignosulfonate d'ammonium peut être un dispersant efficace pour des suspensions d'alumine en milieux aqueux.

2.3 Détermination du taux de dispersant optimal

Les mesures de potentiel zêta ne prenant pas en compte les répulsions stériques, il est intéressant d'effectuer des mesures de rhéologie sur des suspensions d'alumine avec différents taux de dispersant. Ces expériences sont également utiles pour déterminer le taux optimal de dispersant par rapport à la quantité d'alumine.

Ainsi, la figure 3.11 montre la viscosité de suspensions d'alumine en fonction du taux de dispersant pour le Darvan C-N et le lignosulfonate d'ammonium.

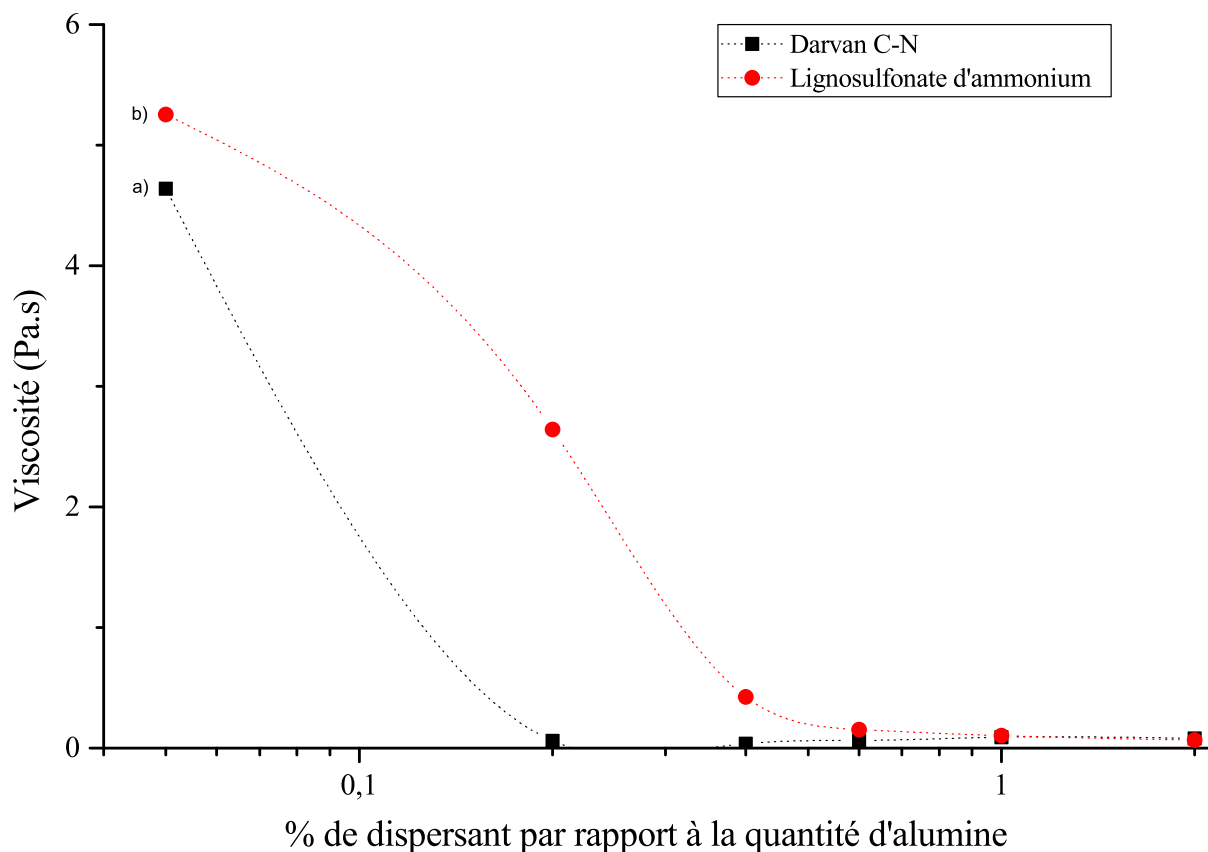


FIGURE 3.11 – Viscosité en fonction du taux de dispersant par rapport à l'alumine pour des suspensions composées d'alumine de a) Darvan C-N et b) de lignosulfonate d'ammonium

Quand la quantité de Darvan C-N augmente de 0,05 %_m à 0,2 %_m, la viscosité de la suspension diminue. Au delà, de 0,2 %_m de dispersant, la viscosité est pratiquement constante (voire augmente légèrement).

La viscosité de la suspension préparée avec le lignosulfonate d'ammonium diminue lorsque de 0,05 %_m à 1 %_m de dispersant est ajouté. Au delà de 1 %_m d'ajout de lignosulfonate d'ammonium, la viscosité de la suspension est quasiment constante. Dans la section précédente, il a été observé que l'ajout de Darvan C-N dans la suspension donnait une valeur absolue de potentiel zêta un peu plus élevée que le lignosulfonate d'ammonium. Or, les suspensions avec l'ajout de 1 ou 2 %_m de Darvan C-N ou de lignosulfonate d'ammonium présentent la même viscosité. Cela montre que la contribution stérique du lignosulfonate d'ammonium est plus importante que celle du Darvan C-N à partir de 1 % d'ajout de dispersant.

Finalement, le lignosulfonate d'ammonium est une alternative efficace au Darvan C-N pour la dispersion aqueuse d'alumine. Dans les sections suivantes, les taux de lignosulfonate d'ammonium ou de Darvan C-N seront de 1 %_m par rapport à la quantité d'alumine dans les suspensions.

3 Étude des propriétés liantes des polysaccharides

La pectine de citron, la cellulose microcristalline et le psyllium ont été choisis grâce à leur capacité à former un gel et ainsi à maintenir la cohésion du compact granulaire après séchage. Les propriétés rhéologiques des gels ont donc été étudiées. La conservation et le vieillissement des gels formés ont également été examinés, car il est intéressant du point de vue industriel de savoir s'il est nécessaire de préparer un nouveau gel à chaque formulation ou s'ils peuvent être conservés à température ambiante ou au réfrigérateur. Enfin, l'affinité de ces polysaccharides avec la surface des particules d'alumine a été étudiée par des mesures de microbalance permettant de valider leur rôle de liant.

3.1 Rhéologie des gels

Des gels ont été formés avec les polysaccharides afin d'étudier leurs propriétés rhéologiques. Pour cela, la pectine et la cellulose microcristalline sont introduites à hauteur de $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (concentration choisie arbitrairement) sous agitation mécanique dans de l'eau distillée chauffée à environ 60°C . Par ailleurs, des viscosités élevées du gel sont attendues pour le psyllium en raison de sa masse molaire très élevée. Ainsi, pour que les mesures restent réalisables avec l'équipement utilisé, le psyllium P99 est introduit sous agitation mécanique à hauteur de $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ dans de l'eau distillée à température ambiante. Les gels ainsi formés, présentés par la figure 3.12, sont mis au repos 24 heures au réfrigérateur (4°C) avant la réalisation des mesures de rhéologie.

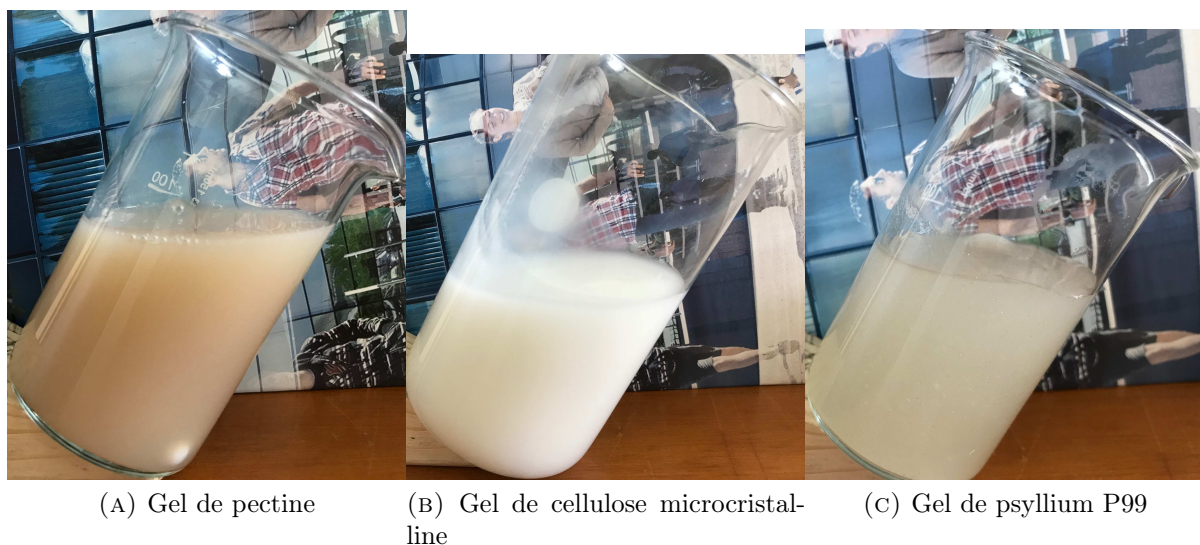


FIGURE 3.12 – Photographies des gels formés avec les polymères bio-sourcés

La figure 3.13 montre l'évolution de la viscosité et de la contrainte en fonction du taux

de cisaillement des différents gels formés.

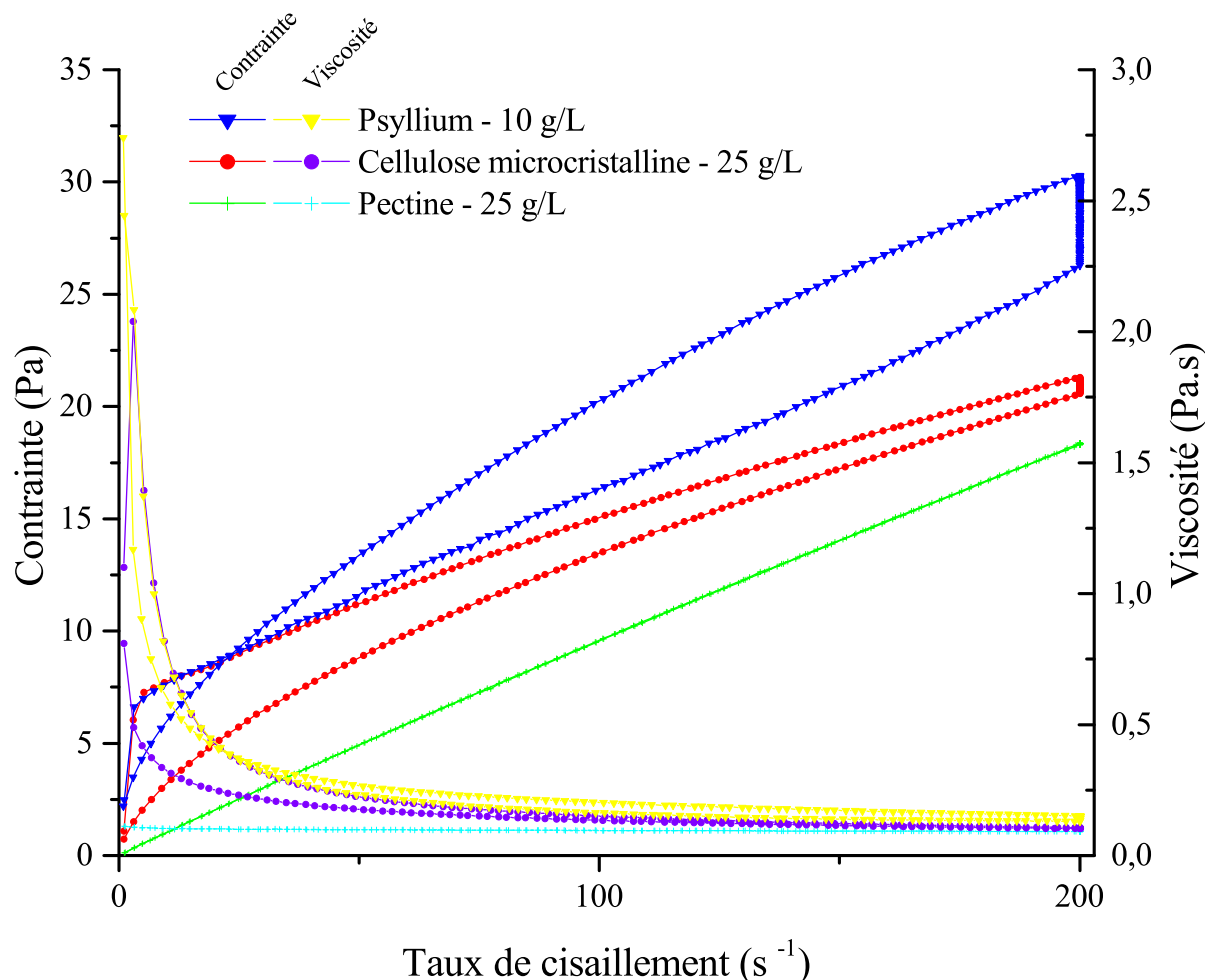


FIGURE 3.13 – Viscosités et contraintes en fonction du taux de cisaillement pour des gels de psyllium P99 à $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, de cellulose microcristalline à $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et de pectine à $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

Le gel de pectine montre un comportement newtonien alors que les gels de cellulose microcristalline et de psyllium ont un comportement rhéofluidifiant avec une faible thixotropie pour le gel de cellulose et une thixotropie plus importante pour celui de psyllium.

De plus, la viscosité et la contrainte les plus importantes sont obtenues avec le gel de psyllium bien que celui-ci ne soit qu'à $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ contrairement aux gels de pectine et de cellulose microcristalline qui sont à $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Ceci est en accord avec les fortes masses molaires précédemment obtenues pour le psyllium qui sont favorables à la formation d'un gel. Enfin, à concentrations massiques égales, la cellulose microcristalline semble plus viscosifiante que la pectine.

Par la suite, ces polymères bio-sourcés seront introduits sous forme de gel dans les suspensions auquel viendront s'ajouter l'alumine et les autres additifs. Le protocole et les concentrations utilisés pour formuler les suspensions seront détaillés dans les chapitres suivants. Enfin, ces gels de polysaccharides sont sensibles aux bactéries environnantes qui peuvent s'en servir comme source de sucre pour proliférer. Cela a ainsi pour effet de dégrader les gels, d'où la nécessité d'étudier leurs propriétés de conservation et de vieillissement à température ambiante et au réfrigérateur.

3.2 Vieillissement des gels

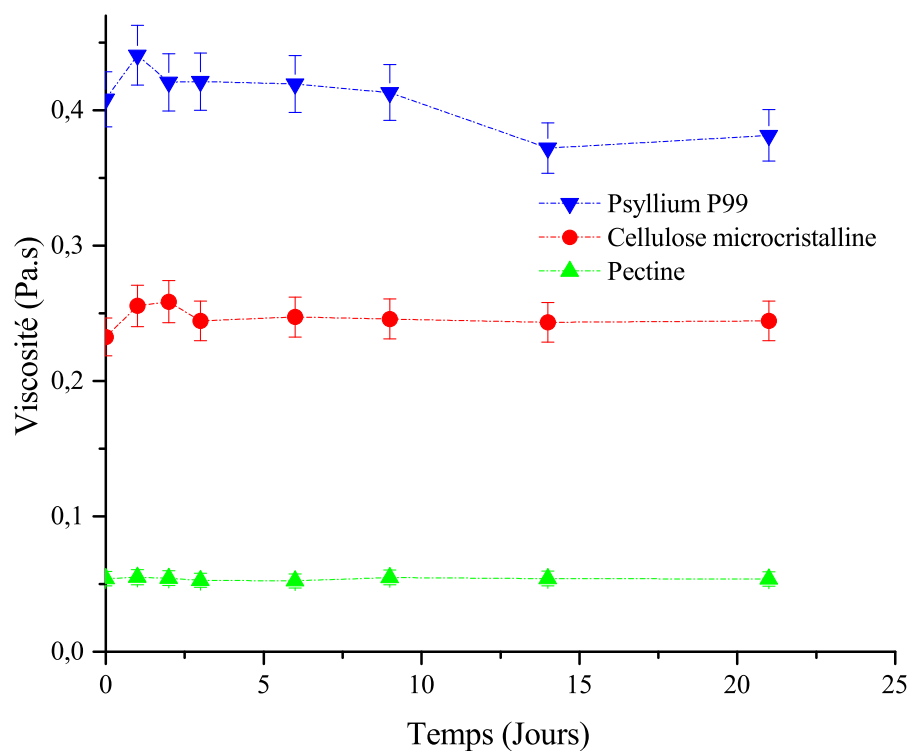
Le vieillissement et la conservation des gels ont donc été étudiés à travers l'évolution de la viscosité des gels au cours du temps. Des gels de pectine, de cellulose microcristalline et psyllium ont été formés et ont été conservés dans des flacons hermétiquement fermés à température ambiante à environ 20 °C et au réfrigérateur à environ 4 °C. Les mesures de viscosité sur les gels sont alors réalisées à différents intervalles de temps pendant 3 semaines.

La figure 3.14 montre les différents résultats obtenus.

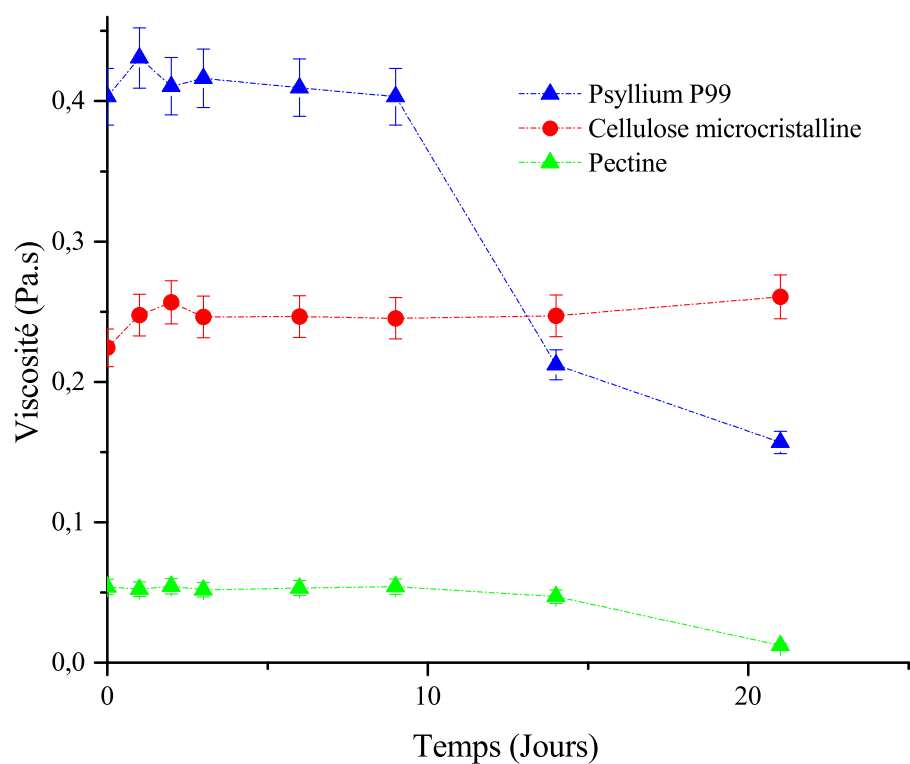
L'évolution de la viscosité des gels de la pectine et de la cellulose microcristalline conservés au réfrigérateur reste faible sur la période de l'étude. En revanche, pour le gel de psyllium conservé au frigo, la viscosité diminue légèrement à partir du dixième jour. Il est cependant difficile de conclure quant à un début de dégradation ou une incertitude de mesure.

Les résultats sont différents pour les gels conservés à température ambiante où l'on observe une chute importante de viscosité pour le gel de psyllium et une plus faible pour celui de pectine à partir du dixième jour de conservation. En revanche, la viscosité du gel de cellulose microcristalline ne semble pas varier au cours du temps. Par contre, au-delà du 21ème jour de conservation à température ambiante, des bactéries et des champignons commencent à se développer en surface des trois gels rendant toute mesure de viscosité impossible.

Finalement, une conservation aux réfrigérateur sera privilégiée pour une réutilisation sûre des gels pendant plusieurs jours.



(A) Conservation au réfrigérateur



(B) Conservation à température ambiante

FIGURE 3.14 – Viscosité des gels en fonction du temps et du type de conservation

3.3 Étude de l'affinité des liants avec l'alumine par QCM-D

Par la suite, il a été cherché à évaluer les cinétiques d'adsorption des polymères bio-sourcés à la surface de l'alumine. Cette étude a été menée grâce à la microbalance à cristal de quartz avec un capteur recouvert d'alumine. Les épaisseurs de polymères adsorbés à la surface de ce capteur ont été mesurées au cours du temps. Pour cela, des solutions de polymère à $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ avec un pH de 8,5 (correspondant au pH typique d'une suspension de coulage en bande) ont été préparées.

La figure 3.15 montre les résultats obtenus.

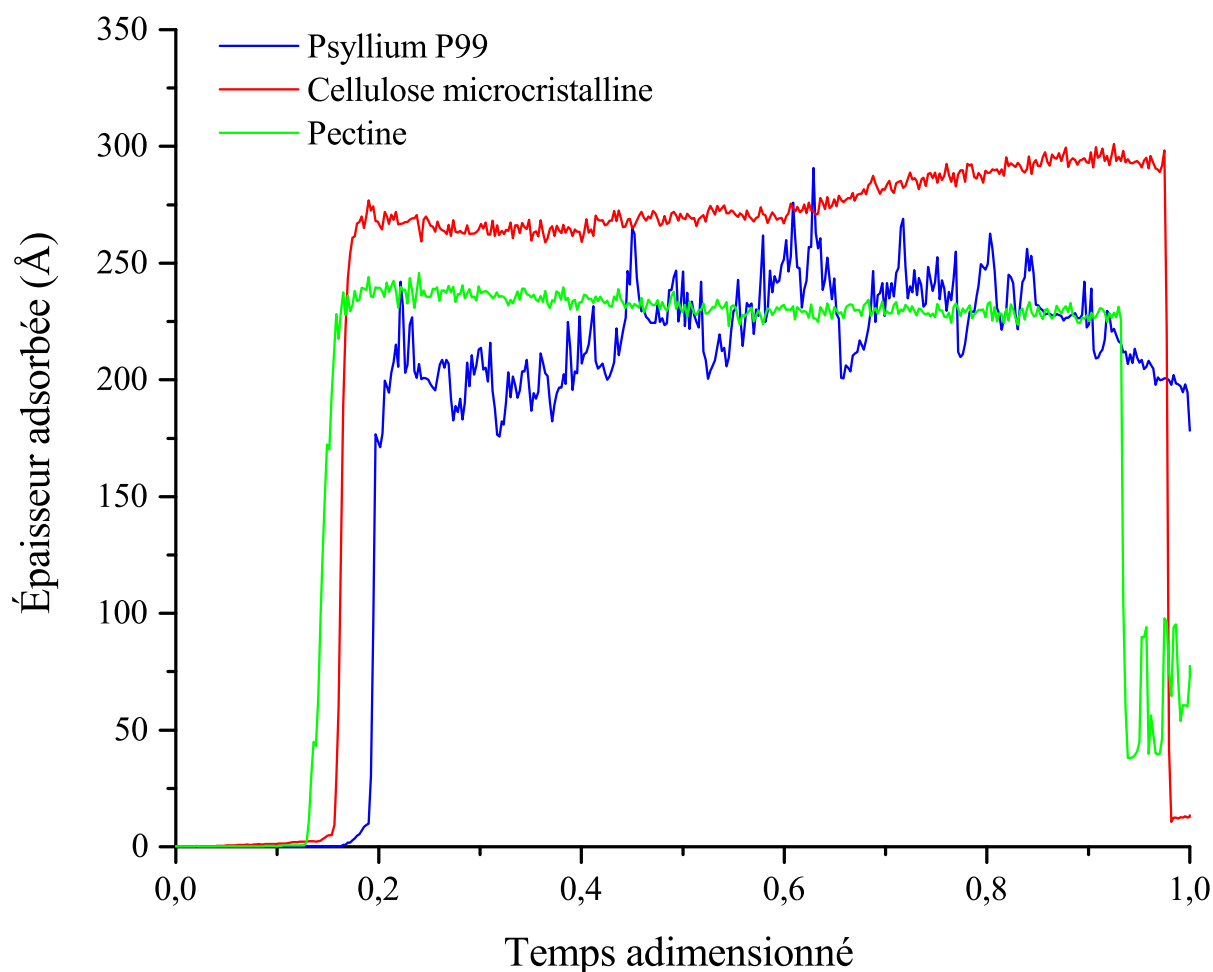


FIGURE 3.15 – Épaisseur adsorbée à la surface du capteur pour la pectine, la cellulose microcristalline et le psyllium P99

Les épaisseurs adsorbées mesurées sont de l'ordre de 300 Å pour la cellulose microcristalline, 250 Å pour la pectine et 200 Å pour le psyllium. À noter que le fort bruit remarqué sur la courbe du psyllium est certainement dû aux petites particules insolubles qui le composent.

De plus, dans la littérature et comme montré dans le chapitre précédent, le psyllium est décrit comme un polymère linéaire avec peu de ramification. En considérant les valeurs élevées de ses masses molaires (section 1.1.2, page 79) et le fait que les masses molaires des unités monomériques des trois polysaccharides sont relativement proches (différence maximale d'une dizaine de $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), une longueur de chaîne bien plus importante est attendue pour le psyllium que pour la pectine de citron et la cellulose microcristalline. Or,

il est noté que les épaisseurs adsorbées sont relativement proches pour les trois polymères bio-sourcés. Cela veut donc dire que leurs comportements en solution à la surface du capteur sont totalement différents. Il semblerait que les chaînes du psyllium soient plus repliées et plus flexibles que celles de la pectine ou de la cellulose microcristalline.

Finalement, les trois polymères semblent interagir avec la surface de l'alumine, car des épaisseurs adsorbées de molécules sont mesurées. Ces polysaccharides peuvent donc jouer le rôle de liant dans les suspensions céramiques pour le coulage en bande. Les interactions entre ces polymères et l'alumine seront plus amplement étudiées dans le chapitre 4.

Conclusion

Dans un premier temps, les masses molaires des additifs ont été déterminées afin de pouvoir comparer les quantités molaires introduites dans les suspensions. Puis, leur comportement en température a été étudié afin d'optimiser le cycle de déliantage dans le but d'économiser de l'énergie et de réduire au maximum les contraintes mécaniques dans le matériau au cours de cette étape.

Dans un second temps, l'impact du lignosulfonate d'ammonium sur la stabilité de la suspension a été étudié. Pour cela, des tests de sédimentation ont d'abord été menés révélant que le lignosulfonate d'ammonium fait partie des meilleurs dispersants parmi ceux testés, le meilleur d'entre eux restant le Darvan C-N. Cette étude met en évidence l'effet stérique intéressant du lignosulfonate d'ammonium sur l'efficacité du dispersant en milieu aqueux.

Dans un dernier temps, le pouvoir liant des polysaccharides a été étudié. Pour cela, des mesures de rhéologie sur des gels formés avec ces polysaccharides montrent un comportement de type rhéofluidifiant pour le psyllium et la cellulose microcristalline et un comportement newtonien pour la pectine. Il a également été montré qu'il est nécessaire de conserver les gels au réfrigérateur pour éviter leur dégradation au cours du temps. L'étude menée à l'aide de la microbalance à cristal de quartz a permis de caractériser le comportement en solution de ces liants révélant une flexibilité plus importante des chaînes du psyllium. La microbalance cristal de quartz a également permis de montrer que les trois polysaccharides ont une affinité significative avec l'alumine confirmant qu'ils peuvent jouer le rôle de liant dans les suspensions céramiques pour le coulage en bande.

Il est donc nécessaire d'approfondir l'étude des interactions chimiques entre l'alumine, les polysaccharides et le dispersant en milieux aqueux dans le but de déterminer le protocole le plus adapté à la formulation de suspensions pour le coulage en bande.

Bibliographie

- [1] University of Southern Mississippi Department of Polymer Science. Dilute solution viscometry, 1997. URL <https://pslc.ws/french/vis.htm>.
- [2] Martin Alberto Masuelli. Mark-Houwink Parameters for Aqueous-Soluble Polymers and Biopolymers at Various Temperatures. *Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry*, 2(2) :37–43, 2014. doi:[10.12691/jpbpc-2-2-2](https://doi.org/10.12691/jpbpc-2-2-2).
- [3] Mürside Kes and Bjørn E. Christensen. A re-investigation of the Mark-Houwink-Sakurada parameters for cellulose in Cuen : A study based on size-exclusion chromatography combined with multi-angle light scattering and viscometry. *Journal of Chromatography A*, 1281 :32–37, 2013. doi:[10.1016/j.chroma.2013.01.038](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.01.038).
- [4] J. Aburto, M. Moran, A. Galano, and E. Torres-García. Non-isothermal pyrolysis of pectin : A thermochemical and kinetic approach. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112 :94–104, 2015. ISSN 01652370. doi:[10.1016/j.jaap.2015.02.012](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.012). URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.012>.
- [5] Yu-Chuan Lin, Joungmo Cho, Geoffrey A. Tompsett, Phillip R. Westmoreland, and George W. Huber. Kinetics and mechanism of cellulose pyrolysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(46) :20097–20107, 2009. doi:[10.1021/jp906702p](https://doi.org/10.1021/jp906702p).
- [6] Marek Kosmulski. The pH dependent surface charging and points of zero charge. VI. Update. *Journal of Colloid and Interface Science*, 426 :209–212, 2014. ISSN 10957103. doi:[10.1016/j.jcis.2014.02.036](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.02.036).
- [7] D. Gutknecht. *Élaboration et caractérisation de micro- et nano-composites alumine-zircone pour application orthopédique*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Octobre 2006. URL <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2006ISAL0067/these.pdf>.

Élaboration d'un protocole de formulation adapté aux additifs bio-sourcés

Sommaire

	Introduction	101
1	Description des protocoles et des compositions étudiés	101
1.1	Protocoles mis en œuvre	101
1.1.1	Protocole 1 : mélange simultané des additifs	101
1.1.2	Protocole 2 : suspension sans dispersant	102
1.1.3	Protocole 3 : utilisation d'alumine pré-dispersée	102
1.2	Compositions des formulations étudiées	103
2	Physico-chimie des suspensions à base de pectine	104
2.1	Protocole 1	105
2.1.1	Hypothèses sur les interactions possibles entre les polymères et particules d'alumine	105
2.1.2	Isothermes d'adsorption	106
2.2	Protocole 2	109
2.3	Protocole 3	109
2.3.1	Hypothèses sur les interactions entre les bio-polymères et les particules d'alumine	109
2.3.2	Étude des interactions entre lignosulfonate d'ammonium et pectine de citron à l'aide de la microbalance	110
3	Physico-chimie des suspensions à base de cellulose microcristalline et de psyllium	112
3.1	Résultats sur les compositions à base de cellulose microcristalline	112
3.1.1	Protocole 1	113
3.1.2	Protocole 2	113
3.1.3	Protocole 3	113

3.2	Résultats sur les suspensions à base de psyllium	113
3.2.1	Protocole 1	113
3.2.2	Protocole 2	114
3.2.3	Protocole 3	114
4	Interprétation des différences	115
4.1	État de surface de l'alumine en milieu aqueux	115
4.2	Interactions entre alumine et fonctions chimiques	116
4.2.1	Acide carboxylique	117
4.2.2	Acide sulfonique	117
4.2.3	Fonctions alcools	117
4.3	Bilan	118

Introduction

Ce quatrième chapitre a pour objectif d'étudier les interactions entre les additifs bio-sourcés et les particules d'alumine en fonction de leur ordre d'introduction dans le but d'élaborer un protocole de formulation de suspensions de coulage en bande adapté aux polymères bio-sourcés. Pour cela, des suspensions aqueuses d'alumine sont réalisées à partir de différents protocoles de préparation. La physico-chimie de chacune des suspensions a été étudiée en vue de proposer des hypothèses sur les interactions entre les additifs. Des études sur les cinétiques d'adsorption de polymères à la surface de l'alumine ont également été menées. Finalement, un protocole a été établi pour obtenir les meilleures propriétés rhéologiques de la suspension. C'est ce protocole qui sera utilisé dans le chapitre 5 pour formuler les suspensions de coulage en bande.

1 Description des protocoles et des compositions étudiés

Trois protocoles ont été testés dans cette étude dans le but d'évaluer l'impact de l'ordre d'incorporation des additifs sur différents paramètres de la suspension d'alumine tels que le potentiel zêta, le pH et la conductivité ionique ainsi que sur son comportement rhéologique. Ces essais ont été menés sur la pectine de citron, la cellulose microcristalline et le psyllium en tant que liant, et le Darvan C-N et le lignosulfonate d'ammonium en tant que dispersant. Il est noté que l'agent anti-bulle et le plastifiant, qui développent peu d'interactions avec l'alumine et qui sont de petites molécules, n'ont pas été introduits dans ces essais dans le but de limiter le nombre d'interactions possibles entre polymères et faciliter l'interprétation des résultats.

1.1 Protocoles mis en œuvre

1.1.1 Protocole 1 : mélange simultané des additifs

Dans le protocole 1, comme indiqué sur la Figure 4.1, la poudre de polysaccharide est d'abord solubilisée dans de l'eau déionisée chauffée à 60 °C sous agitation mécanique (dissolution à froid pour le psyllium). Après la dissolution totale du liant, la solution est refroidie au réfrigérateur à 4 °C pendant 24 heures. Cette première étape mène à la formation d'un gel. Ensuite, l'alumine et le dispersant sont ajoutés au gel et mélangés au broyeur planétaire pendant 20 heures à 120 tr · min⁻¹. Finalement, les suspensions sont désaérées pendant 24 heures sur un tourne rouleaux.

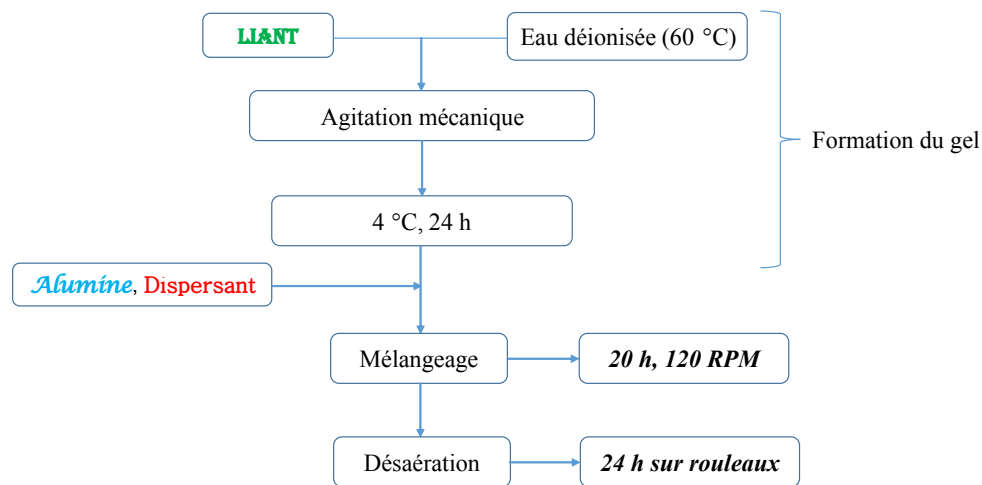


FIGURE 4.1 – Protocole 1 pour la préparation de suspensions aqueuses d’alumine avec des additifs bio-sourcés

1.1.2 Protocole 2 : suspension sans dispersant

Dans le protocole 2, comme montré sur la Figure 4.2, l’étape de formation du gel est identique à celle du protocole 1. La principale différence avec le protocole 1 est l’ajout de la poudre d’alumine sans l’ajout de dispersant.

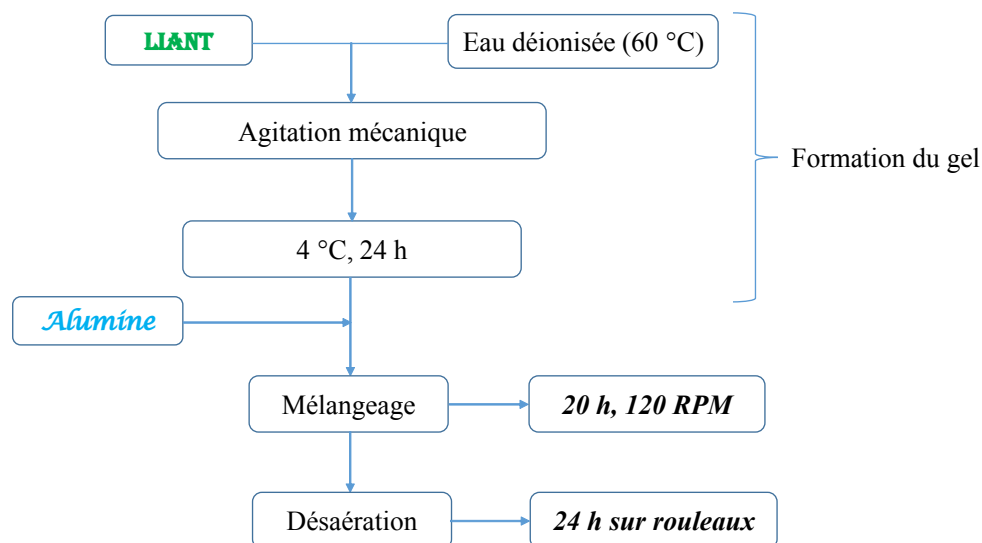


FIGURE 4.2 – Protocole 2 pour la préparation de suspensions aqueuses d’alumine avec des additifs bio-sourcés

1.1.3 Protocole 3 : utilisation d’alumine pré-dispersée

Dans le protocole 3 (Figure 4.3), l’alumine et le dispersant sont mélangés ensemble dans de l’eau déionisée pendant 4 heures à 120 rpm au broyeur planétaire. L’eau est ensuite évaporée à 80 °C pendant 24 heures, et la poudre résultante est broyée et tamisée à 200 µm. Puis, cette poudre pré-dispersée d’alumine est mélangée au broyeur planétaire avec le gel pendant 20 heures à 120 rpm. Ce protocole correspond à un ajout du dispersant dans la suspensions d’alumine avant l’ajout du liant, comme usuellement recommandé dans la littérature [1].

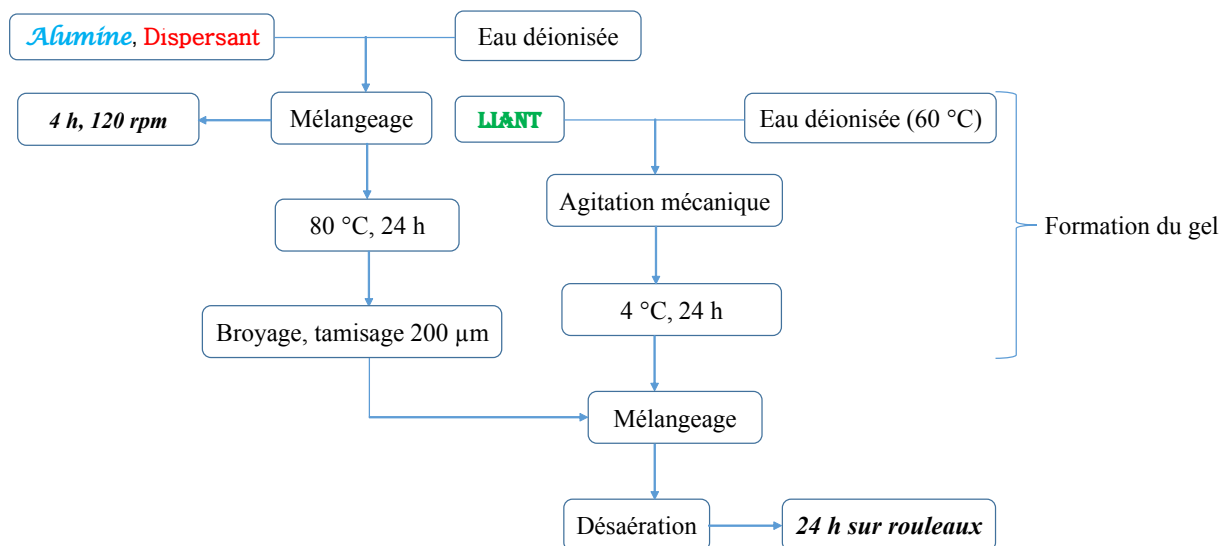


FIGURE 4.3 – Protocole 3 pour la préparation de suspensions aqueuses d’alumine avec des additifs bio-sourcés

1.2 Compositions des formulations étudiées

Six suspensions d’alumine, chacune composée d’un liant et d’un dispersant, ont été préparées selon les trois protocoles précédemment présentés en figures 4.1, 4.2, 4.3. Leur nomenclature est indiquée dans le tableau 4.1.

Nom de la suspension	Liant	Dispersant (protocoles 1 et 3)
Pec 1	Pectine de ciron	Lignosulfonate d’ammonium
Pec 2	Pectine de citron	Darvan C-N
CMC 1	Cellulose microcristalline	Lignosulfonate d’ammonium
CMC 2	Cellulose microcristalline	Darvan C-N
Psy 1	Psyllium P99	Lignosulfonate d’ammonium
Psy 2	Psyllium P99	Darvan C-N

TABLEAU 4.1 – Nomenclature des suspensions étudiées

Les tableaux 4.2, 4.3, 4.4 présentent respectivement les compositions des suspensions à base de pectine de citron, de cellulose microcristalline et de psyllium. Les compositions complètes (avec le plastifiant et l’agent anti-bulle) utilisées pour le coulage en bande sont présentées dans le chapitre 5.

Dans un premier temps, les résultats avec les compositions à base de pectine de citron sont présentés, puis les résultats avec les compositions à base de psyllium et de cellulose microcristalline, qui ont de nombreuses similitudes, sont présentés dans un second temps.

Composant	Suspension Pec 1 (%_m)	Suspension Pec 2 (%_m)
Alumine	41,4	41,4
Pectine de citron	1,1	1,1
Eau déionisée	57,0	57,0
Lignosulfonate d'ammonium	0,5	/
Darvan C-N	/	0,5

TABLEAU 4.2 – Composition des suspensions Pec 1 et Pec 2

Composant	Suspension CMC 1 (%_m)	Suspension CMC 2 (%_m)
Alumine	42,0	42,0
Celullose microcristalline	1,7	1,7
Eau déionisée	55,8	55,8
Lignosulfonate d'ammonium	0,5	/
Darvan C-N	/	0,5

TABLEAU 4.3 – Composition des suspensions CMC 1 et CMC 2

Composant	Suspension Psy 1 (%_m)	Suspension Psy 2 (%_m)
Alumine	41,6	41,6
Psyllium P99	0,7	0,70
Eau déionisée	57,2	57,2
Lignosulfonate d'ammonium	0,5	/
Darvan C-N	/	0,5

TABLEAU 4.4 – Composition des suspensions Psy 1 et Psy 2

2 Physico-chimie des suspensions à base de pectine

Le bilan des mesures de pH, de potentiel zêta, de conductivité ionique et de contrainte de cisaillement à un taux de cisaillement de 100 s^{-1} pour les suspensions à base de pectine de citron est présenté dans le tableau 4.5.

		Pectine et lignosulfonate d'ammonium (Pec 1)		
	pH	Conductivité (mS · cm ⁻¹)	Potentiel zêta (mV)	Contrainte (Pa)(100 s ⁻¹)
Protocole 1	7,3	0,084	-50	48
Protocole 2	7,5	0,041	-19	44
Protocole 3	6,9	0,040	-54	133

(A) Pec 1

		Pectine et Darvan C-N (Pec 2)		
	pH	Conductivité (mS · cm ⁻¹)	Potentiel zêta (mV)	Contrainte (Pa)(100 s ⁻¹)
Protocole 1	7,6	0,064	-59	31
Protocole 2	7,5	0,041	-19	44
Protocole 3	7,3	0,042	-57	113

(B) Pec 2

TABLEAU 4.5 – pH, conductivité, et potentiel zêta des trois suspensions préparées avec les compositions Pec 1 et 2

2.1 Protocole 1

2.1.1 Hypothèses sur les interactions possibles entre les polymères et particules d'alumine

Pour le protocole 1, l'hypothèse émise pour décrire l'adsorption des additifs à la surface des particules d'alumine est représentée par la Figure 4.4. Cette hypothèse correspond à un cas où une partie des sites actifs des particules d'alumine est occupée par la pectine de citron et l'autre partie est occupée par le dispersant. Cette configuration donne un potentiel zêta de -50 mV pour la composition Pec 1 et -59 mV pour la composition Pec 2. La part des forces électrostatiques est donc importante sur la stabilité de la suspension pour ce protocole. La conductivité résulte des contre-ions des dispersants (NH_4^+ pour les deux dispersants) et des impuretés de l'alumine comme Na^+ qui sont mobiles dans la suspension. La conductivité est autour de $0,08 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour la composition Pec 1 et autour de $0,06 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour la composition Pec 2. La contrainte de cisaillement est relativement faible pour ce protocole, ce qui montre que la dispersion est efficace en présence des polymères bio-sourcés. De plus, il est considéré que les chaînes de pectine qui sont adsorbées à la surface des particules d'alumine conduisent à une diminution de la concentration des chaînes de pectine dans la suspension, et donc à une diminution de la viscosité apparente de la suspension.

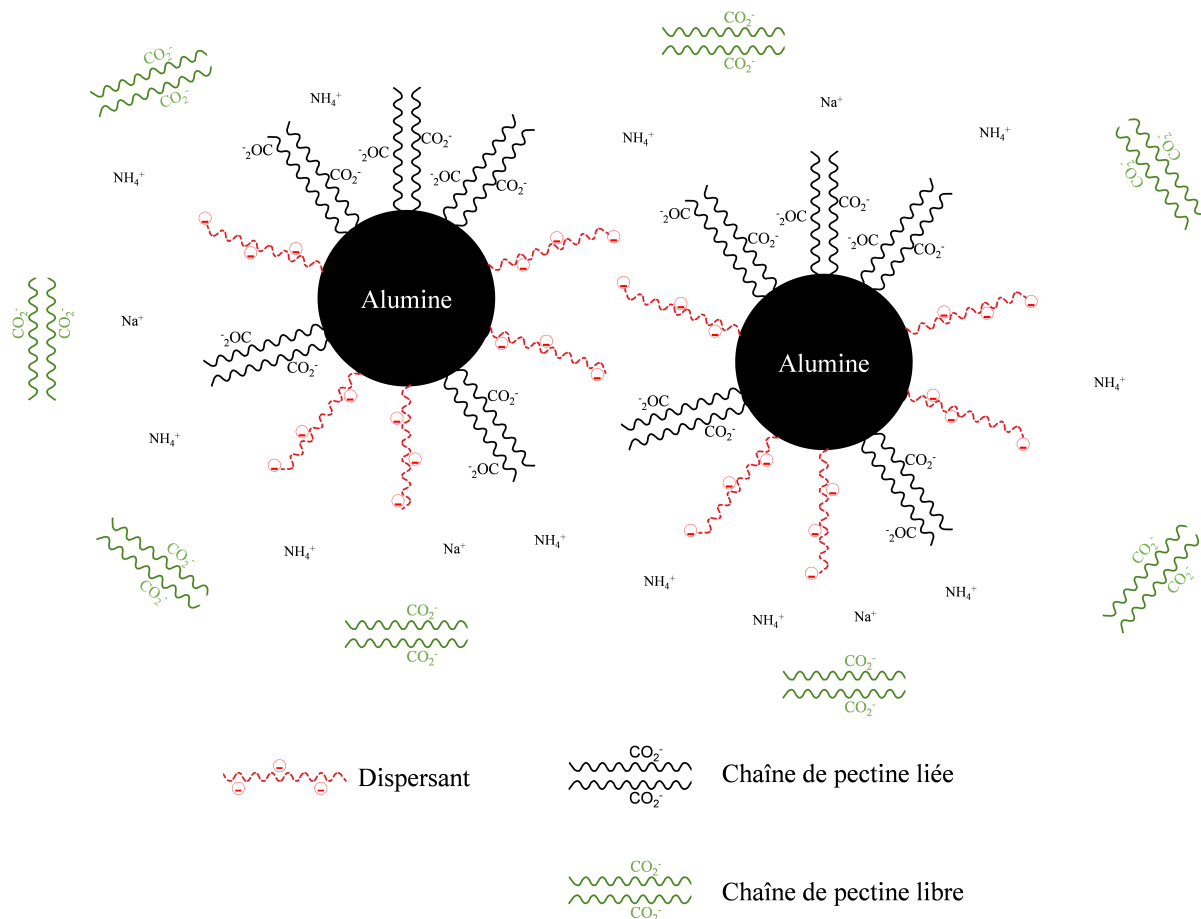


FIGURE 4.4 – Adsorption hypothétique des additifs pour les compositions à base de pectine à la surface des particules d'alumine pour le protocole 1

2.1.2 Isothermes d'adsorption

Afin de vérifier l'hypothèse émise concernant l'occupation d'une partie des sites actifs de l'alumine par la pectine de citron et l'autre partie par le dispersant, des isothermes d'adsorption ont été réalisées sur l'alumine. Ces isothermes ont été menées à bien avec la pectine de citron, qui est dosée par la méthode de carbone organique dissous, et le lignosulfonate d'ammonium qui est facilement dosable par spectrométrie UV-Visible car il présente un pic d'absorbance à 280 nm. Ces expériences consistent à mettre en contact pendant trois jours sous agitation de l'alumine avec des solutions de pectine de citron ou de lignosulfonate d'ammonium de différentes concentrations initiales. Les concentrations initiales ont été choisies en lien avec la composition des suspensions à base de pectine de citron. Les suspensions sont ensuite centrifugées pour récupérer le surnageant et les concentrations à l'équilibre notées C_e (en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) des polymères bio-sourcés sont mesurées permettant de calculer la quantité de polymère adsorbée par gramme d'alumine notée Q (en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) définie au cours du Chapitre 2. Enfin, la courbe Q en fonction de C_e est tracée et modélisée par la loi de Langmuir selon l'équation 4.1.

$$Q = \frac{Q_{sat} \times k \times C_e}{1 + k \times C_e} \quad (4.1)$$

Avec k ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) une constante caractéristique de l'affinité de l'adsorbat avec la surface

et Q_{sat} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) la quantité maximale adsorbable par gramme d'alumine.

Les tableaux 4.6 et 4.7 donnent les résultats des concentration à l'équilibre mesurées respectivement dans le cas du lignosulfonate d'ammonium et de la pectine de citron.

$C_{Al_2O_3}$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	5,0						
C_{0Ligno} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	14,7	26,9	51,2	63,4	87,8	99,9	114,1
C_{eLigno} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	6,2	9,0	24,8	33,1	54,8	62,3	76,4
Q_{Ligno} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	1,7	3,6	5,3	6,0	6,6	7,5	7,5

TABLEAU 4.6 – Résultats adsorption Alumine - Lignosulfonate d'ammonium

$C_{Al_2O_3}$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	5,0							
$C_{0Pectine}$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	40,0	60,0	86,9	104,4	124,9	146,1	180,0	220,0
$C_{ePectine}$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	26,3	43,1	64,0	80,5	99,0	118,9	147,3	188,7
$Q_{Pectine}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	2,7	3,4	4,6	4,8	5,2	5,4	6,5	6,2

TABLEAU 4.7 – Résultats adsorption Alumine - Pectine de citron

Les figures 4.5 et 4.6 montrent les courbes de Q en fonction de C_e modélisées avec la loi de Langmuir respectivement pour l'adsorption de lignosulfonate d'ammonium et de pectine de citron sur l'alumine.

Des constantes d'affinité k de $0,05 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$ et de $0,02 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ainsi que des quantités maximales adsorbables de $9,4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ et de $8,5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ sont respectivement obtenues pour le lignosulfonate d'ammonium et la pectine de citron après modélisation des résultats pas la loi de Langmuir. Les quantités molaires maximales de polymères biosourcés adsorbables par gramme d'alumine notées $Q_{sat_{molaire}}$ sont alors de $0,25 \mu\text{mol}$ et de $0,11 \mu\text{mol}$ respectivement pour le lignosulfonate d'ammonium et la pectine de citron. Enfin, les quantités maximales adsorbables par mètre carré d'alumine notées $Q_{sat_{surface}}$ sont de $1,3 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ et de $1,1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ respectivement pour le lignosulfonate d'ammonium et la pectine de citron. Plus de molécules de lignosulfonate d'ammonium sont donc adsorbables à la surface de l'alumine que de molécules de pectine de citron. Ces résultats confirment dans un premier temps l'existence d'interactions entre l'alumine d'un côté, et la pectine de citron et le lignosulfonate d'ammonium de l'autre car la quantité maximale adsorbable est non négligeable pour ces deux polymères et les constantes d'affinité sont non nulles.

De plus, après conversion en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$, des valeurs de k de $1,9 \cdot 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $1,5 \cdot 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ sont respectivement obtenues pour le lignosulfonate d'ammonium et la pectine de citron. Les valeurs d'énergie libre de Gibbs ΔG^0 , calculées à 23°C selon l'équation

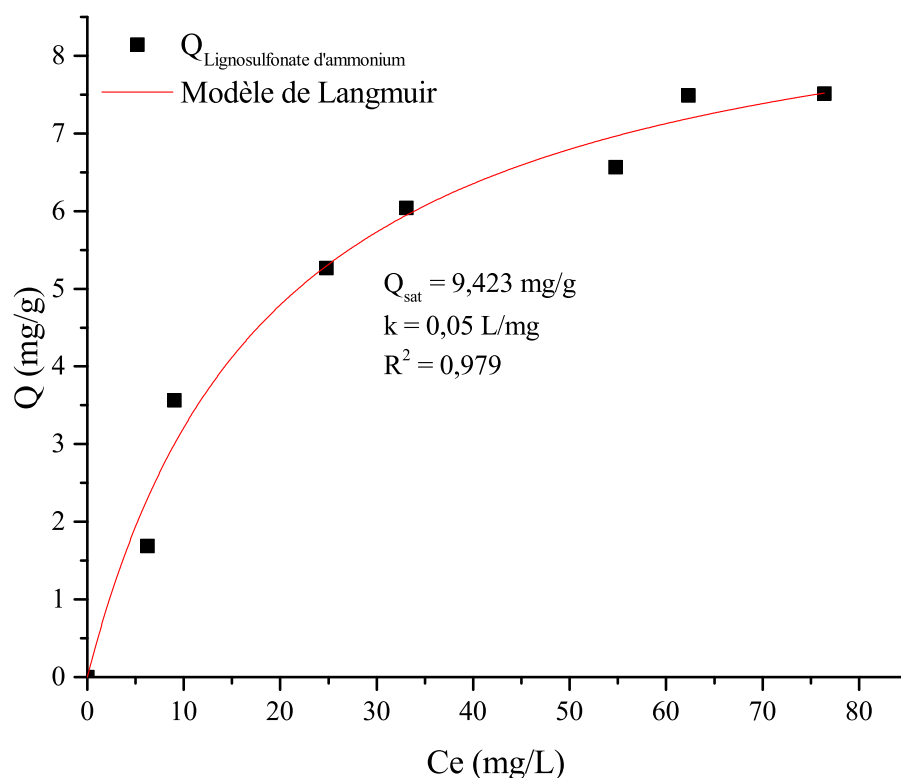


FIGURE 4.5 – Isotherme d'adsorption du lignosulfonate d'ammonium sur l'alumine modélisée avec la loi de Langmuir

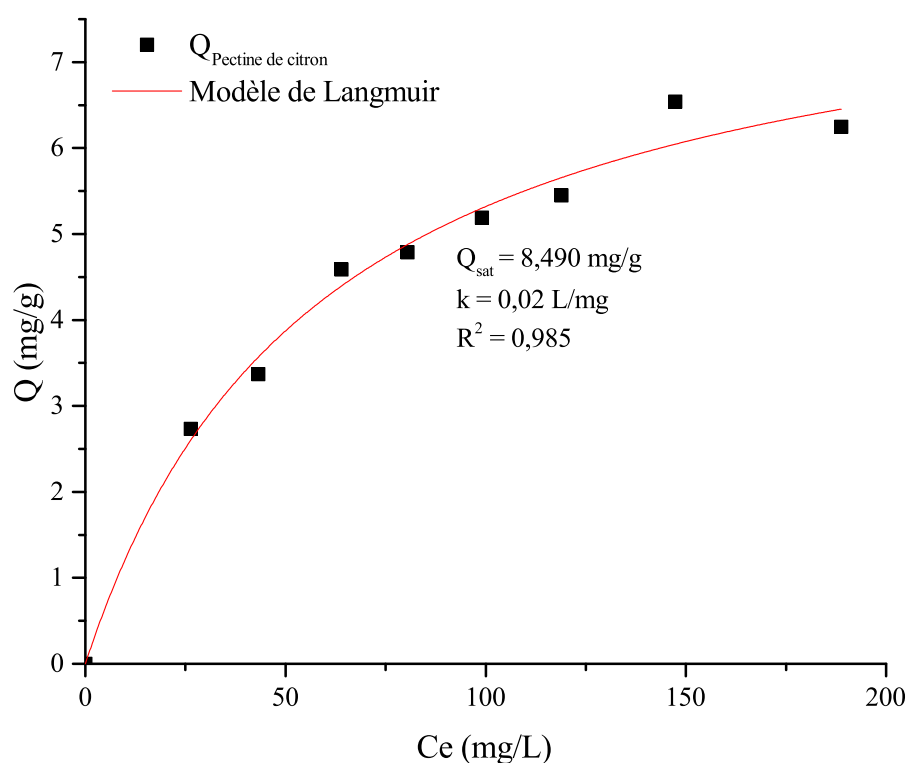


FIGURE 4.6 – Isotherme d'adsorption de la pectine de citron sur l'alumine modélisée avec la loi de Langmuir

donnée au cours du chapitre 2, sont alors de $-35,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $-35,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectivement pour le lignosulfonate d'ammonium et la pectine de citron. L'adsorption de ces deux polymères bio-sourcés à la surface des particules d'alumine est donc thermodynamiquement favorable.

Par ailleurs, k , Q_{sat} , $Q_{sat_{molaire}}$, $Q_{sat_{surface}}$ et ΔG^0 sont légèrement plus élevés pour le lignosulfonate d'ammonium que pour la pectine de citron. Le lignosulfonate d'ammonium possède donc une affinité un peu meilleure avec l'alumine que celle de la pectine de citron. L'hypothèse concernant l'occupation d'une partie des sites actifs de l'alumine par la pectine de citron et l'autre partie par le dispersant semble donc valable dans le cas du lignosulfonate d'ammonium. Par ailleurs, même si les expériences n'ont pas été menées avec le Darvan C-N, Singh et al. [2] ont réalisé des isothermes d'adsorption du Darvan C-N sur l'alumine à pH environ de 8 et ont montré que jusqu'à 7 mg de Darvan C-N peut être adsorbé par gramme d'alumine, soit dans leur cas 1 mg par mètre carré d'alumine. L'hypothèse concernant l'occupation d'une partie des sites actifs de l'alumine par la pectine de citron et l'autre partie par le dispersant semble également valable dans le cas du Darvan C-N.

2.2 Protocole 2

Pour le protocole 2, la valeur du potentiel zêta est faible (-19 mV) car ce protocole correspond à une suspension sans dispersant. Cette valeur de potentiel zêta est due aux groupes carboxyliques déprotonés présents sur les chaînes de pectine. La dispersion des particules d'alumine en présence de pectine de citron est donc principalement stérique comme montré sur la Figure 4.7. La conductivité est également réduite ($0,04\text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) par rapport au protocole 1 car il n'y a pas de contre-ions venant du dispersant. La conductivité est seulement due aux ions présents dans le système aqueux (H_3O^+ , HO^-) et aux impuretés de l'alumine. Par ailleurs, comme il n'y a pas de dispersant dans ce protocole, une quantité plus importante de chaînes de pectine est adsorbée à la surface des particules d'alumine par rapport au protocole 1. Il y a donc moins de chaînes de pectine présentes en solution et la viscosité de la suspension est donc plus faible que celle obtenue à partir du protocole 1.

2.3 Protocole 3

2.3.1 Hypothèses sur les interactions entre les bio-polymères et les particules d'alumine

Le protocole 3, correspond au protocole où l'alumine est pré-dispersée avec le dispersant et ensuite le gel de pectine est ajouté. Les valeurs de potentiel zêta sont respectivement de -53 mV et -57 mV pour les compositions Pec 1 et Pec 2. Ces valeurs sont proches de celles obtenues avec le protocole 1. Les valeurs de conductivité sont d'environ $0,04\text{ mS}$ pour les deux compositions. Ces valeurs sont proches de celles obtenues avec le protocole 2. Finalement, ce protocole donne la contrainte de cisaillement la plus élevée pour les deux compositions, respectivement 133 Pa et 113 Pa à 100 s^{-1} pour la composition Pec 1 et la composition Pec 2. L'hypothèse émise pour décrire l'adsorption des additifs à la surface des particules d'alumine est représentée par la figure 4.8. Comme l'alumine est pré-dispersée avec le dispersant, tous les sites actifs des particules sont probablement oc-

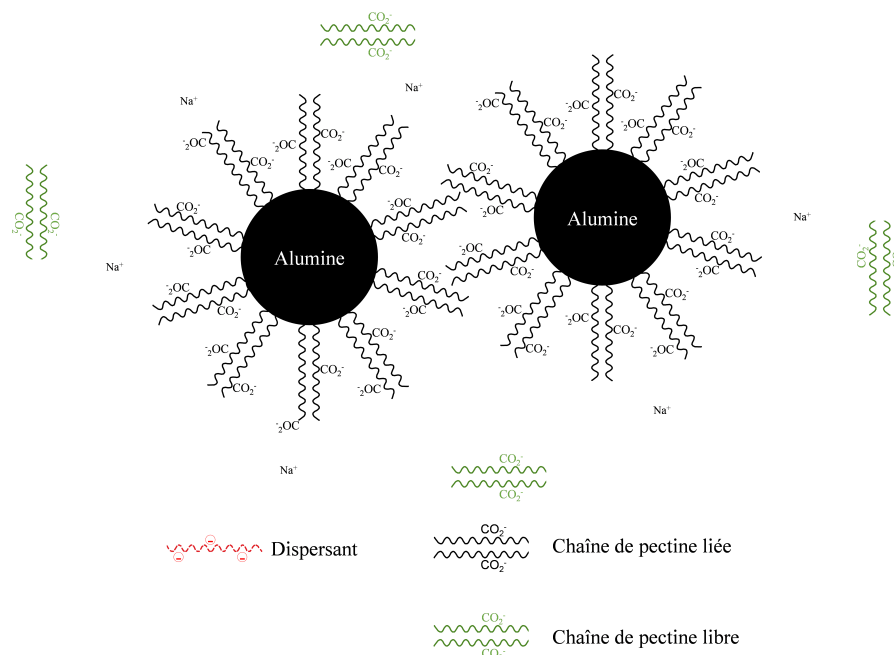


FIGURE 4.7 – Adsorption schématisée des additifs pour les compositions à base de pectine à la surface des particules d'alumine pour le protocole 2

cupés par le lignosulfonate d'ammonium ou le Darvan C-N suivant la composition étudiée. Puis, le gel de pectine de citron est ajouté, mais il n'y a probablement plus assez de sites disponibles pour l'adsorption des chaînes de pectine à la surface des particules. Ainsi, la concentration en chaînes de pectine de citron en solution est importante, ce qui conduit à une augmentation de la viscosité de la suspension par rapport aux suspensions obtenues avec les protocoles 1 et 2. Un autre phénomène, également possible, est l'existence d'interactions électrostatiques telles que des liaisons hydrogènes entre les chaînes de pectine de citron et le dispersant. Cela aurait pour conséquence la formation de longues chaînes de polymères qui pourraient s'enchevêtrer entre elles augmentant fortement la contrainte de cisaillement. Par ailleurs, une partie des ions présents dans l'environnement pourrait être piégée et peu mobile à cause de la viscosité importante, ce qui correspondrait à une dénaturation de la conductivité ionique des suspensions.

2.3.2 Étude des interactions entre lignosulfonate d'ammonium et pectine de citron à l'aide de la microbalance

À partir des hypothèses visant à décrire les interactions électrostatiques entre les chaînes de pectine et le dispersant, il apparaît intéressant d'essayer d'évaluer ces interactions. Cela a été réalisé à l'aide de la microbalance à cristal de quartz sur deux solutions de pectine de citron à $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (une préparée avec l'ajout de lignosulfonate d'ammonium et l'autre préparée sans ajout) et sur une solution de lignosulfonate d'ammonium également à $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Le pH a été ajusté à 8 avec une solution d'ammoniaque. L'épaisseur adsorbée de ces trois solutions à la surface du capteur recouvert d'alumine a été mesurée, la Figure 4.9 montre les résultats.

L'épaisseur adsorbée de la solution de pectine de citron en présence de lignosulfonate d'ammonium ($\approx 180 \text{ Å}$) est plus faible que l'épaisseur adsorbée de la solution de pectine

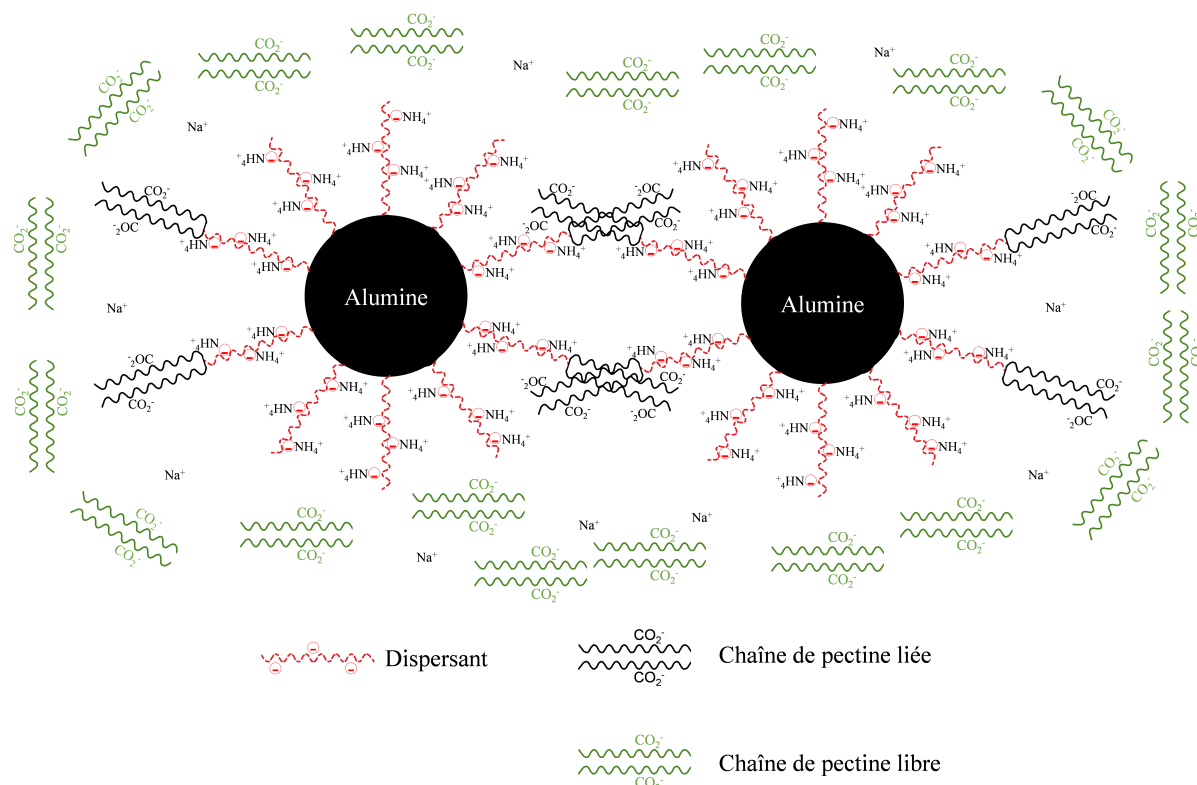


FIGURE 4.8 – Adsorption schématisée des additifs pour les compositions à base de pectine à la surface des particules d'alumine pour le protocole 3

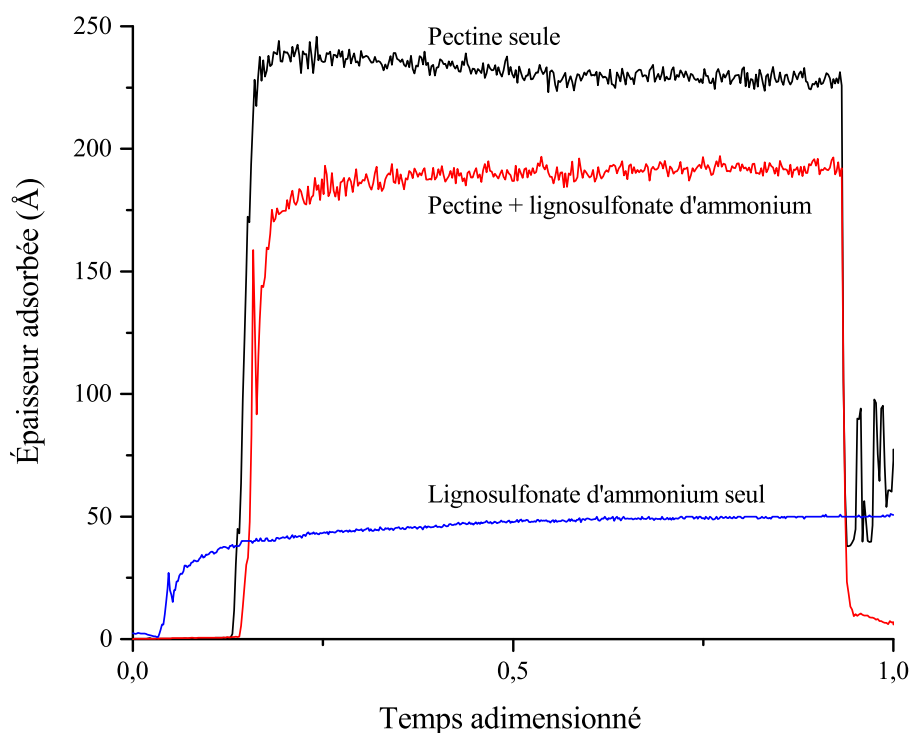


FIGURE 4.9 – Épaisseur adsorbée en fonction du temps pour des gels de pectine

de citron seule ($\approx 240 \text{ \AA}$) mais plus élevée que l'épaisseur adsorbée de la solution de lignosulfonate d'ammonium seul ($\approx 50 \text{ \AA}$). Ces résultats montrent que les chaînes de pectine se recroquevillent en présence de lignosulfonate d'ammonium et confirment bien l'existence d'interactions importantes entre ces deux molécules.

Cependant, pour être dans les mêmes conditions que celles du protocole 3, il aurait

été nécessaire de faire circuler dans un premier temps la solution de lignosulfonate d'ammonium puis juste après celle de pectine de citron afin de vérifier si la formation d'une double couche est possible. Malheureusement, cela n'a pas été possible car la couche de lignosulfonate d'ammonium se désorbe du capteur juste après l'arrêt de sa circulation au profit de la pectine de citron.

Il est important de distinguer à ce stade la préparation de la barbotine des phénomènes qui sont détectés par la microbalance. Cette dernière mesure en effet ce qui se passe quand le milieu est stabilisé. Dans notre cas, cela correspond à la situation où la pectine et le lignosulfonate d'ammonium sont tous deux présents. Au vu des résultats, il semblerait que leur présence simultanée conduise à une "contraction" de la couche organique autour de l'alumine par comparaison à la situation où la pectine est seule.

3 Physico-chimie des suspensions à base de cellulose microcristalline et de psyllium

Les suspensions à base de cellulose microcristalline et de psyllium montrent des comportements physico-chimiques similaires en fonction des protocoles. Les résultats sont discutés dans les parties suivantes.

3.1 Résultats sur les compositions à base de cellulose microcristalline

Les résultats des mesures de pH, de potentiel zêta, de conductivité ionique et de contrainte de cisaillement à un taux de cisaillement de 100 s^{-1} sur les formulations à base de cellulose microcristalline sont présentés dans le tableau 4.8.

		CMC et lignosulfonate d'ammonium (CMC 1)		
	pH	Conductivité ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Potentiel zêta (mV)	Contrainte (Pa)(100 s^{-1})
Protocole 1	8,5	0,064	-37	37
Protocole 2	9,1	0,038	-8	57
Protocole 3	8,7	0,052	-35	39

(A) CMC 1

		CMC et Darvan C-N (Pec 2)		
	pH	Conductivité ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Potentiel zêta (mV)	Contrainte (Pa)(100 s^{-1})
Protocole 1	8,8	0,063	-35	34
Protocole 2	9,1	0,038	-8	57
Protocole 3	9,0	0,060	-34	36

(B) CMC 2

TABLEAU 4.8 – pH, conductivité, et potentiel zêta des 3 suspensions préparées avec les compositions CMC 1 et 2

3.1.1 Protocole 1

Pour le protocole 1, des valeurs de potentiel zêta de $-36,9$ mV et $-34,8$ mV sont respectivement obtenues pour la composition CMC 1 et la composition CMC 2. L'hypothèse la plus probable est que les sites actifs à la surface des particules d'alumine sont principalement occupés par le dispersant comme montré sur la Figure 4.10a. Comme pour les compositions à base de pectine de citron, la conductivité ionique, qui est de $0,0637$ mS pour la composition CMC 1 et $0,0626$ mS pour la composition CMC 2, est due aux contre-ions du dispersant et aux impuretés de l'alumine. Les contraintes de cisaillement obtenues avec les deux compositions sont relativement faibles et indiquent la dispersion des particules d'alumine.

3.1.2 Protocole 2

Pour le deuxième protocole, qui correspond à la composition sans dispersant, un faible potentiel zêta de $-8,1$ mV est obtenu. De plus, une valeur élevée de contrainte de cisaillement de $57,2$ Pa est mesurée. La combinaison de ces deux résultats indique alors une mauvaise dispersion des particules d'alumine. En effet, à la différence de la pectine, la cellulose microcristalline, qui n'est pas un polymère chargé et qui interagit peu avec l'alumine, ne développe pas de répulsions électrostatique et stérique. Ainsi, les particules d'alumine ont tendance à s'agglomérer et à sédimenter, provoquant une augmentation de la viscosité de la suspension. Cette configuration est décrite par la Figure 4.10b.

3.1.3 Protocole 3

Pour le troisième protocole, dans lequel les particules d'alumine sont pré-dispersées, les valeurs de potentiel zêta sont de $-34,8$ mV et de $-34,2$ mV et les valeurs de contrainte de cisaillement sont de $39,3$ Pa et $36,5$ Pa respectivement pour la composition CMC 1 et la composition CMC 2. Ces valeurs sont très proches de celles du protocole 1 et indiquent que l'ordre d'introduction des constituants ne semble pas avoir d'influence sur les propriétés physico-chimiques de ces deux compositions. Les sites actifs des particules d'alumine sont alors occupés par le dispersant comme montré sur la Figure 4.10a.

3.2 Résultats sur les suspensions à base de psyllium

Les résultats des mesures de pH, de potentiel zêta, de conductivité ionique et de contrainte de cisaillement à un taux de cisaillement de 100 s^{-1} pour les formulations à base de psyllium sont présentés dans le tableau 4.9.

3.2.1 Protocole 1

Pour le protocole 1, comme pour les compositions à base de pectine de citron et de cellulose microcristalline, la conductivité ionique, qui est de $0,0722$ mS pour la composition Psy 1 et $0,0658$ mS pour la composition Psy 2, est due aux contre-ions du dispersant et aux impuretés de l'alumine. De plus, des valeurs de potentiel zêta de $-36,0$ mV et $-38,5$ mV

	pH	Psyllium et lignosulfonate d'ammonium (Psy 1)		
		Conductivité (mS · cm ⁻¹)	Potentiel zêta (mV)	Contrainte (Pa)(100 s ⁻¹)
Protocole 1	8,1	0,072	-36	23
Protocole 2	8,4	0,042	-11	41
Protocole 3	7,9	0,067	-36	26

(A) Psy 1

	pH	Psyllium et Darvan C-N (Psy 2)		
		Conductivité (mS · cm ⁻¹)	Potentiel zêta (mV)	Contrainte (Pa)(100 s ⁻¹)
Protocole 1	8,6	0,066	-38	19
Protocole 2	8,4	0,042	-11	41
Protocole 3	8,4	0,057	-38	22

(B) Psy 2

TABLEAU 4.9 – pH, conductivité, et potentiel zêta des 3 suspensions préparées avec les compositions Psy 1 et 2

sont respectivement mesurées pour la composition Psy 1 et la composition Psy 2. Les sites actifs des particules d'alumine semblent donc être principalement occupés par le dispersant comme dans le cas de la cellulose microcristalline et comme montré sur la Figure 4.10a. Enfin, les contraintes de cisaillement obtenues avec les deux compositions à base de psyllium sont relativement faibles (22,9 Pa pour Psy 1 et 19,3 Pa pour Psy 2) par rapport au protocole 2 et indiquent une bonne dispersion des particules d'alumine.

3.2.2 Protocole 2

Pour le deuxième protocole, correspondant à la suspension sans dispersant, une faible valeur de potentiel zêta de $-10,9$ mV est mesurée. De plus, la contrainte de cisaillement mesurée (41,4 Pa) est élevée. Ces deux valeurs sont caractéristiques d'une mauvaise dispersion des particules d'alumine. En effet, sans dispersant, les particules d'alumine ont tendance à s'agglomérer et à sédimenter, provoquant une augmentation de la viscosité de la suspension. Cette configuration est décrite dans la Figure 4.10b.

3.2.3 Protocole 3

Pour le troisième protocole, dans lequel l'alumine est pré-dispersée, des valeurs de potentiel zêta de $-36,1$ mV et de $-38,0$ mV et des valeurs de contrainte de cisaillement de 25,8 Pa et 22,1 Pa sont respectivement obtenues pour la composition Psy 1 et la composition Psy 2. Ces valeurs sont très proches de celles du protocole 1 et indiquent que l'ordre d'introduction des constituants ne semble pas avoir d'influence sur les propriétés physico-chimiques de ces deux compositions, comme la cellulose microcristalline. Ainsi, les sites actifs des particules d'alumine sont occupés par le dispersant comme illustré sur la Figure 4.10a.

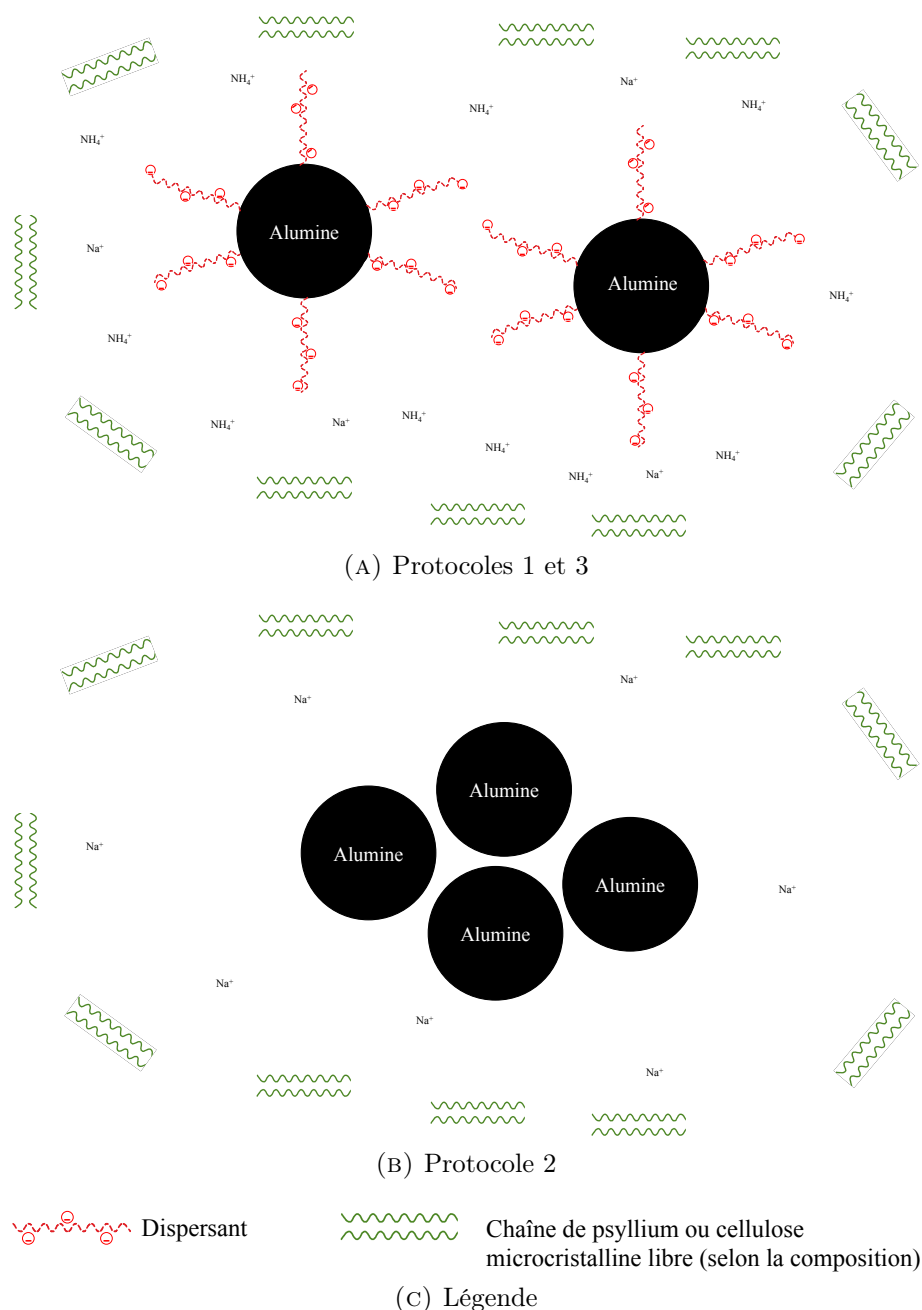


FIGURE 4.10 – Adsorption schématique des additifs pour les compositions à base de psyllium et de cellulose microcristalline à la surface des particules d'alumine pour les 3 protocoles

4 Interprétation des différences

Pour bien comprendre les phénomènes mis en jeu, il est tout d'abord nécessaire de s'intéresser à l'état de surface de l'alumine en milieu aqueux, puis de s'intéresser ensuite aux interactions possibles entre les polysaccharides et l'alumine en lien avec la structure chimique des polysaccharides.

4.1 État de surface de l'alumine en milieu aqueux

Lorsque de la poudre d'alumine est introduite dans de l'eau, des groupes hydroxyles sont créés à la surface de celle-ci et se comportent comme des acides ou bases de Brønsted.

Les groupes hydroxyles de surface ont ainsi un caractère amphotère comme montré sur la figure 4.11 et peuvent réagir suivant les deux réactions présentées par les équations 4.2 et 4.3.

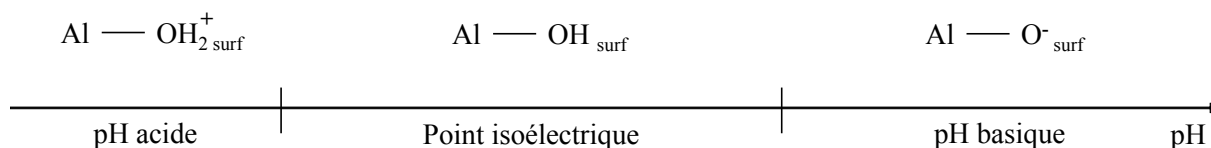
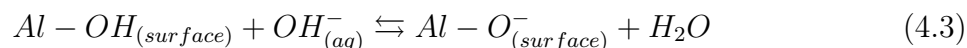
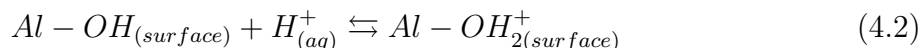
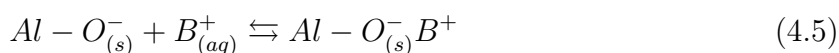
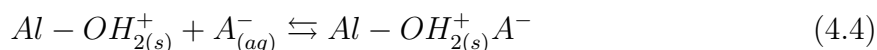


FIGURE 4.11 – Espèces majoritaires présentes à la surface de l'alumine en fonction du pH

La couche d'eau d'hydratation fortement structurée à la surface des particules d'alumine, constitue la couche compacte de Stern. La charge de surface de l'alumine, due à l'adsorption/désorption de protons, peut être partiellement écrantée par la présence de contre-ions (A^- et B^+) de l'électrolyte qui forment des complexes avec les sites de surface selon les deux équations 4.4 et 4.5 suivantes :



Les propriétés de surface de l'alumine sont donc fortement dépendantes du pH. En milieu acide ($pH < PIE$), la surface de l'alumine est plutôt chargée positivement. En milieu basique ($pH > PIE$), la surface de l'alumine est plutôt chargée négativement. Le point isoélectrique correspond alors à la valeur de pH pour laquelle la charge électrique nette de la surface est nulle, c'est-à-dire que l'excès de AlO^- est égal à $AlOH_2^+$. Celui de l'alumine utilisée au cours de ces travaux de thèse a été déterminé dans le précédent chapitre et intervient à un pH d'environ 9,5. Les suspensions formulées au cours de ce chapitre ont toutes un pH compris entre 7,9 et 9,2. Pour cette gamme de pH, l'alumine est légèrement chargée positivement, ce qui veut dire que des groupes OH et OH_2^+ sont majoritairement présents à la surface de l'alumine.

Ces groupes présents à la surface des particules d'alumine peuvent ensuite interagir avec d'autres fonctions chimiques. Il devient alors intéressant de regarder la nature des interactions (liaison chimique ou interaction électrostatique) avec l'alumine selon le type de fonctions chimiques présentes dans le système.

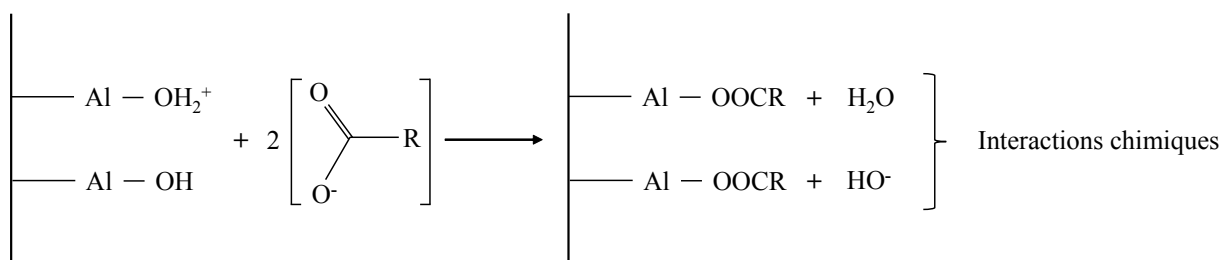
4.2 Interactions entre alumine et fonctions chimiques

Des fonctions alcools $R - OH$, acides carboxyliques $R - COOH$ et acides sulfoniques $R - SO_3H$ sont présentes sur la structure des additifs étudiés au cours de ce chapitre. Ces

fonctions chimiques peuvent interagir de différentes façons avec la surface des particules d'alumine en milieu aqueux.

4.2.1 Acide carboxylique

La fonction acide carboxylique a un pKa d'environ 4, donc pour des pH supérieurs à cette valeur, ce qui est le cas des travaux de ce chapitre, elle se trouve sous sa forme déprotonée COO^- . Il a été montré à plusieurs reprises dans la littérature [3, 4, 5] que les acides carboxyliques déprotonés $R - COO^-$ peuvent former de vraies liaisons chimiques avec l'alumine comme montré sur la figure 4.12. C'est notamment le cas de la pectine de citron et du Darvan -CN.



Pour des pH entre 5 et 9

FIGURE 4.12 – Interactions possibles entre alumine et acides carboxyliques

Pour des pH compris entre environ 5 et 9, deux réactions différentes sont possibles entre l'alumine et un acide carboxylique [5]. La première réaction est la complexation des sites actifs de surface selon l'équilibre donnée par l'équation 4.6.



La seconde réaction possible est l'échange décrit par l'équation 4.7.



Dans les travaux de cette thèse, les acides carboxyliques se trouvent donc dans un environnement favorable à la formation de liaisons chimiques avec l'alumine dont l'ordre de grandeur de l'énergie est d'environ une centaine de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

4.2.2 Acide sulfonique

Même s'il n'y a pas d'informations à ce sujet, il est possible d'imaginer que les mêmes types de réactions peuvent se passer avec les fonctions acides sulfoniques $R - SO_3^-$ comme illustré sur la figure 4.13. C'est le cas du lignosulfonate d'ammonium.

Ainsi, l'hypothèse de liaison chimique entre les acides sulfoniques et l'alumine est émise.

4.2.3 Fonctions alcools

Pour les fonctions alcools, seules des interactions électrostatiques de type liaison hydrogène sont possibles comme montré sur la figure 4.14 [3]. Ce sont les seules interactions

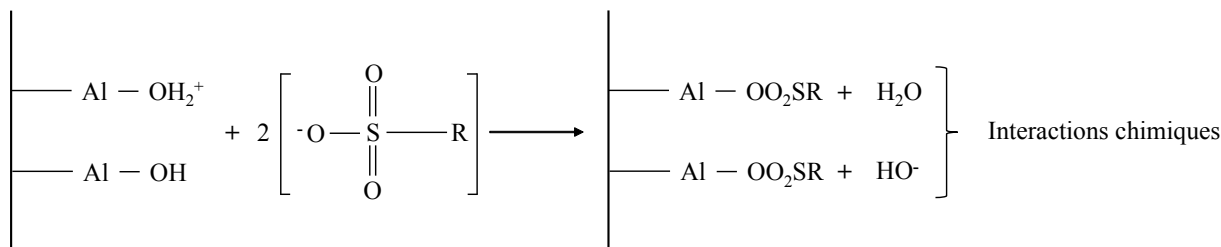


FIGURE 4.13 – Interactions possibles entre alumine et acides sulfoniques

que peuvent développer la cellulose microcristalline et le psyllium avec l'alumine.

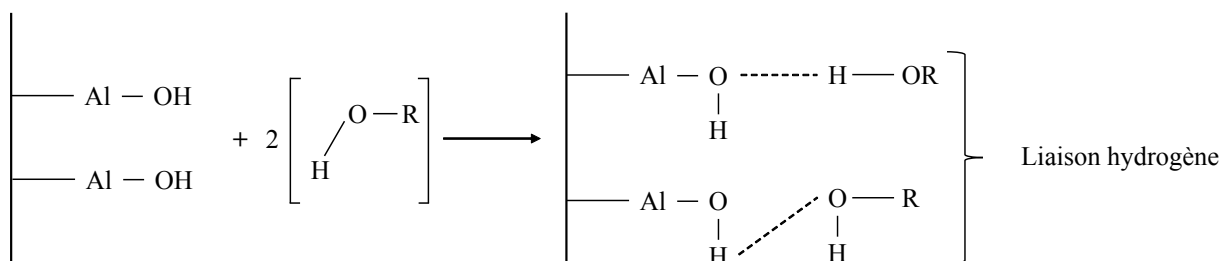


FIGURE 4.14 – Interactions possibles entre alumine et fonction alcool

L'ordre de grandeur de l'énergie des interactions électrostatiques de type liaison hydrogène est de quelques dizaines de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ soit beaucoup moins que les liaisons chimiques.

4.3 Bilan

Le tableau 4.10 présente les types d'interactions possibles entre les additifs et l'alumine dans les six systèmes étudiés au cours de ce chapitre.

En analysant l'ensemble des résultats, il est noté que les comportements physico-chimiques des suspensions peuvent se répartir en deux groupes avec d'un côté les suspensions à base de pectine de citron et de l'autre les suspensions à base de cellulose microcristalline et de psyllium. La différence majeure entre ces deux groupes de liants est la présence de fonctions acides sur la structure de la pectine de citron que n'ont pas la cellulose microcristalline et le psyllium.

Pectine de citron

Les fonctions acides présentes sur la structure de la pectine de citron lui permettent de développer des interactions fortes avec l'alumine. Ces interactions sont en compétition avec celles des dispersants qui développent également de fortes affinités avec l'alumine. Ainsi, lors du protocole 1, une partie des sites actifs à la surface de l'alumine est occupée par le dispersant et l'autre partie est occupée par les molécules de pectine de citron, donnant d'excellentes propriétés physico-chimiques aux suspensions avec un potentiel zêta supérieur à 50 mV en valeur absolue et une faible viscosité. De plus, ces fonctions acides confèrent à la pectine de citron des forces électrostatiques de répulsion entre les particules d'alumine, qui se traduit par une faible viscosité et un potentiel zêta de -20 mV avec le protocole 2. Enfin, dans le troisième protocole, tous les sites actifs à la surface des particules d'alumine sont occupés par le dispersant, la pectine de citron ne peut donc pas

Système	Additifs	Fonctions chimiques	Interaction(s) possible(s) avec l'alumine
Pec1	Pectine de citron	Alcools + Acides carboxyliques	Interactions électrostatiques + Liaisons chimiques
	Lignosulfonate d'ammonium	Alcools + Acides sulfoniques	Interactions électrostatiques + Liaisons chimiques
Pec2	Pectine de citron	Alcools + Acides carboxyliques	Interactions électrostatiques + Liaisons chimiques
	Darvan C-N	Acides carboxyliques	Liaisons chimiques
CMC1	Cellulose microcristalline	Alcools	Interactions électrostatiques
	Lignosulfonate d'ammonium	Alcools + Acides sulfoniques	Interaction électrostatique + Liaison chimique
CMC2	Cellulose microcristalline	Alcools	Interactions électrostatiques
	Darvan C-N	Acides carboxyliques	Liaisons chimiques
Psy1	Psyllium	Alcools	Interactions électrostatiques
	Lignosulfonate d'ammonium	Alcools + Acides sulfoniques	Interaction électrostatique + Liaison chimique
Psy2	Psyllium	Alcools	Interactions électrostatiques
	Darvan C-N	Acides carboxyliques	Liaisons chimiques

TABLEAU 4.10 – Interactions possibles entre les additifs et l'alumine pour les six systèmes étudiés

interagir directement avec la surface des particules d'alumine. Ainsi, toutes les chaînes de pectine de citron sont présentes dans la suspension, ce qui a pour effet d'augmenter la viscosité de la suspension. **Ainsi, le protocole 1 a été sélectionné pour formuler les suspensions à base de pectine de citron, car il permet d'obtenir des suspensions stables à faible viscosité.**

Cellulose microcristalline et psyllium

À la différence de la pectine de citron, la cellulose microcristalline et le psyllium ne possèdent pas d'acides carboxyliques sur leur structure. Ils ne peuvent donc interagir que par des liaisons hydrogènes avec l'alumine, qui sont beaucoup moins fortes que les liaisons développées par les dispersants avec la surface des particules d'alumine. Ainsi, lors du

protocole 1 avec les suspensions à base de psyllium et de cellulose microcristalline, les sites actifs à la surface des particules d'alumine sont préférentiellement occupés par le dispersant. Cette configuration donne des propriétés physico-chimiques intéressantes aux suspensions avec des potentiels zêta supérieurs à 30 mV en valeur absolue et avec de faibles viscosités. Lors du protocole 2 sans dispersant, peu d'interactions ont lieu entre l'alumine et la cellulose microcristalline ou le psyllium. Ces deux polysaccharides ne développent pas ou peu de forces répulsives entre les particules, ainsi les particules d'alumine ont tendance à s'agglomérer et à sédimenter, augmentant fortement la viscosité des suspensions. Finalement, le protocole 3 mène à une configuration sensiblement équivalente à celle du protocole 1 avec des valeurs de potentiel zêta et de viscosité quasiment similaires. Cependant, le protocole 3 est constitué d'une étape supplémentaire par rapport au protocole 1, qui implique une consommation plus importante d'eau. **Ainsi, pour des raisons économiques et du gain de temps, le protocole 1 est également sélectionné pour les formulations à base de cellulose microcristalline et de psyllium.**

Dispersants

Enfin, peu de différences sont observées entre les formulations dispersées avec le Darvan C-N et les formulations dispersées avec le lignosulfonate d'ammonium. Ce qui montre définitivement que le lignosulfonate d'ammonium est une alternative efficace au Darvan C-N. Cela montre également que la fonction d'acide sulfonique peut être efficace pour la dispersion de particules d'alumine dans l'eau.

Conclusion

Trois protocoles de formulation ont été testés afin d'évaluer l'impact de l'ordre d'ajout des constituants sur les propriétés physico-chimiques des suspensions céramiques. Ces trois protocoles ont été testés sur 6 suspensions différentes toutes composées d'alumine, d'un liant (pectine, cellulose microcristalline ou psyllium) et d'un dispersant (lignosulfonate d'ammonium ou Darvan C-N). Le potentiel zêta, la conductivité électrique, le pH et la viscosité ont été mesurés pour chacune des suspensions.

Les résultats ont mis en évidence que les suspensions à base de pectine de citron avaient un comportement différent de celui des suspensions à base de cellulose microcristalline et de psyllium. Ces différences s'expliquent par la présence d'acides carboxyliques sur la structure de la pectine qui lui permet de développer de fortes interactions avec la surface des particules d'alumine qui rentrent en concurrence avec celles du dispersant. Cette particularité est ainsi responsable de l'impact de l'ordre d'introduction des constituants sur les propriétés physico-chimiques des suspensions à base de pectine de citron. Les résultats ont montré que le protocole 1, qui consiste à introduire tous les constituants en même temps, confère les meilleures propriétés physico-chimiques à ces suspensions grâce à une **interaction simultanée de la pectine de citron et du dispersant avec la surface des particules d'alumine, qui conduit à développer des forces de répulsion entre particules et à diminuer la viscosité de la suspension.**

À l'inverse, la cellulose microcristalline et le psyllium ne développent que de faibles interactions avec la surface des particules d'alumine. Ainsi, **l'adsorption du dispersant à la surface des particules n'est pas ou peu concurrencée avec celle des polysaccharides dans la suspension.** L'ordre d'introduction des constituants n'a donc pas ou peu d'influence sur les propriétés physico-chimiques de ces suspensions. Cependant, pour des questions économiques et de gain de temps, le protocole 1 est également choisi pour formuler les suspensions à base de cellulose microcristalline et de psyllium.

Quel que soit le liant employé, c'est donc ce protocole qui va être utilisé pour fabriquer les bandes dans le chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] F. Doreau, G. Tari, C. Pagnoux, T. Chartier, and J. M. Ferreira. Processing of aqueous tape-casting of alumina with acrylic emulsion binders. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(4) :311–321, 1998. ISSN 09552219. doi:[10.1016/S0955-2219\(97\)00144-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00144-1).
- [2] Bimal P. Singh, Sarama Bhattacharjee, Laxmidhar Besra, and D. K. Sengupta. Electrokinetic and adsorption studies of alumina suspensions using Darvan C as dispersant. *Journal of Colloid and Interface Science*, 289(2) :592–596, 2005. doi:[10.1016/j.jcis.2005.03.096](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.03.096).
- [3] D Santhiya, S Subramanian, K a Natarajan, and S G Malghan. Surface Chemical Studies on the Competitive Adsorption of Poly(acrylic acid) and Poly(vinyl alcohol) onto Alumina. *J Colloid Interface Sci*, 216(1) :143–153, 1999. ISSN 1095-7103. doi:[10.1006/jcis.1999.6289](https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6289).
- [4] Barbara Kasprzyk-Hordern. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. *Advances in Colloid and Interface Science*, 110 (1-2) :19–48, 2004. doi:[10.1016/j.cis.2004.02.002](https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.02.002).
- [5] F. Thomas, E. Schouller, and J. Y. Bottero. Adsorption of salicylate and polyacrylate on mesoporous aluminas. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 95 :271–279, 1995. doi:[10.1016/0927-7757\(94\)03022-R](https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)03022-R).

Réalisation et caractérisations des bandes

Sommaire

	Introduction	124
1	Formulations des suspensions à partir des différents additifs .	124
1.1	Comportement rhéologique et coulabilité	125
1.2	Protocole d'élaboration des bandes	125
1.3	Composition des suspensions	126
1.4	Vérification du comportement rhéologique des suspensions . . .	129
2	Impact du liant sur les propriétés d'usage des bandes crues	
	et frittées	133
2.1	Caractérisations structurales et microstructurales des bandes crues	
	et frittées	133
2.2	Caractérisations mécaniques des bandes crues	135

Introduction

Le dernier chapitre de ce travail de thèse a pour objectifs de formuler des suspensions aqueuses d'alumine à l'aide des différents additifs bio-sourcés précédemment présentés et de réaliser et caractériser les bandes d'alumine mises en forme par coulage en bande. Dans un premier temps, la composition et la rhéologie des suspensions sont étudiées. Puis un protocole optimisé de fabrication des bandes à l'aide de ces suspensions est présenté à partir des résultats obtenus dans les chapitres 3 et 4. Finalement, dans un second temps, l'impact de la nature du liant sur les propriétés d'usage des bandes a été étudié.

1 Formulations des suspensions à partir des différents additifs

La principale étape de fabrication des bandes d'alumine est la mise au point d'une formulation de suspension adaptée au procédé du coulage. La composition de cette suspension, dont découlent les propriétés des bandes crues et frittées, dépend de plusieurs paramètres qui sont liés comme montré sur la figure 5.1. Ainsi, le taux de polysaccharide

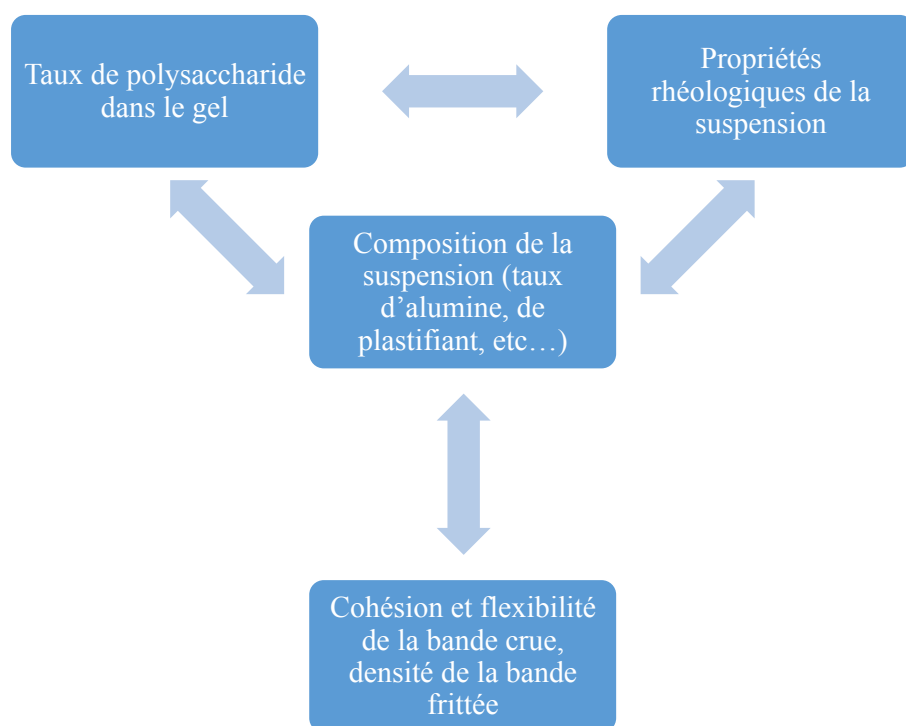


FIGURE 5.1 – Paramètres à prendre en compte lors de la formulation d'une suspension

dans le gel utilisé pour formuler la suspension contrôle en partie les propriétés rhéologiques de la suspension mais contrôle aussi la cohésion de la bande crue issue de cette suspension. Le taux d'alumine et le taux de plastifiant jouent également un rôle sur les propriétés rhéologiques de la suspension mais aussi sur la flexibilité des bandes crues et la densité des bandes frittées. Il est donc nécessaire d'optimiser ces paramètres afin d'obtenir des bandes crues aisément manipulables et des bandes frittées denses.

1.1 Comportement rhéologique et coulabilité

Pour que les suspensions soient aisément coulables, les viscosités des suspensions doivent préférablement être comprises entre $0,5$ et $1,0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, ce qui correspond à des contraintes de cisaillement comprises environ entre 15 et 30 Pa à un taux de cisaillement de $31,3 \text{ s}^{-1}$, comme montré sur la figure 5.2.

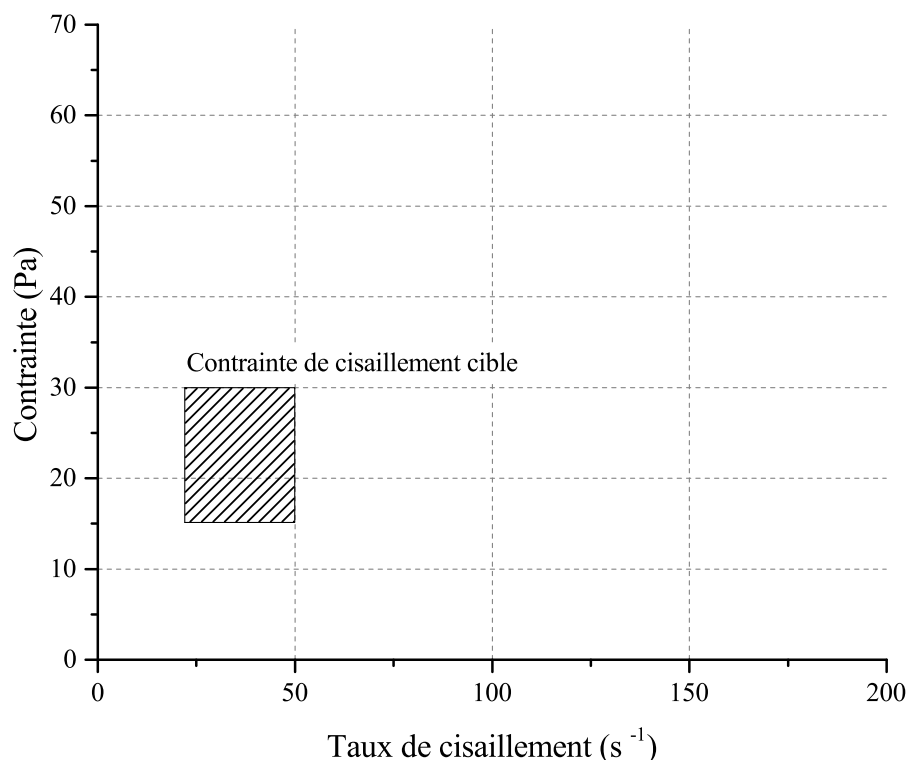


FIGURE 5.2 – Gamme de contrainte de cisaillement ciblée pour les suspensions de coulage en bande

1.2 Protocole d'élaboration des bandes

Toutes les suspensions présentées dans ce chapitre ont été formulées selon le protocole 1 déterminé et optimisé au cours du chapitre précédent et décrit par la Figure 5.3. Dans un premier temps, le gel est formé en introduisant la poudre (pectine, psyllium ou cellulose micro-cristalline) de liant dans de l'eau distillée chauffée à 60°C (eau froide pour le psyllium) et sous agitation. Le gel est ensuite mis au repos 24 heures au réfrigérateur. L'alumine, le dispersant, le plastifiant et l'agent anti-bulle sont alors ajoutés au gel. Le mélange résultant est alors mis au broyeur planétaire pendant 20 heures à 120 tours par minute. La suspension ainsi obtenue est mise sur les rouleaux pendant une journée afin d'éliminer toutes les bulles d'air. Le coulage est ensuite effectué et les bandes sont séchées à température ambiante sous atmosphère contrôlée (le couvercle du banc de coulage est rabattu), ce qui nécessite environ une journée. Une fois les bandes sèches, le déliantage est effectué selon le cycle décrit au cours du Chapitre 3 puis le frittage est effectué à 1600°C pendant 1 heure.

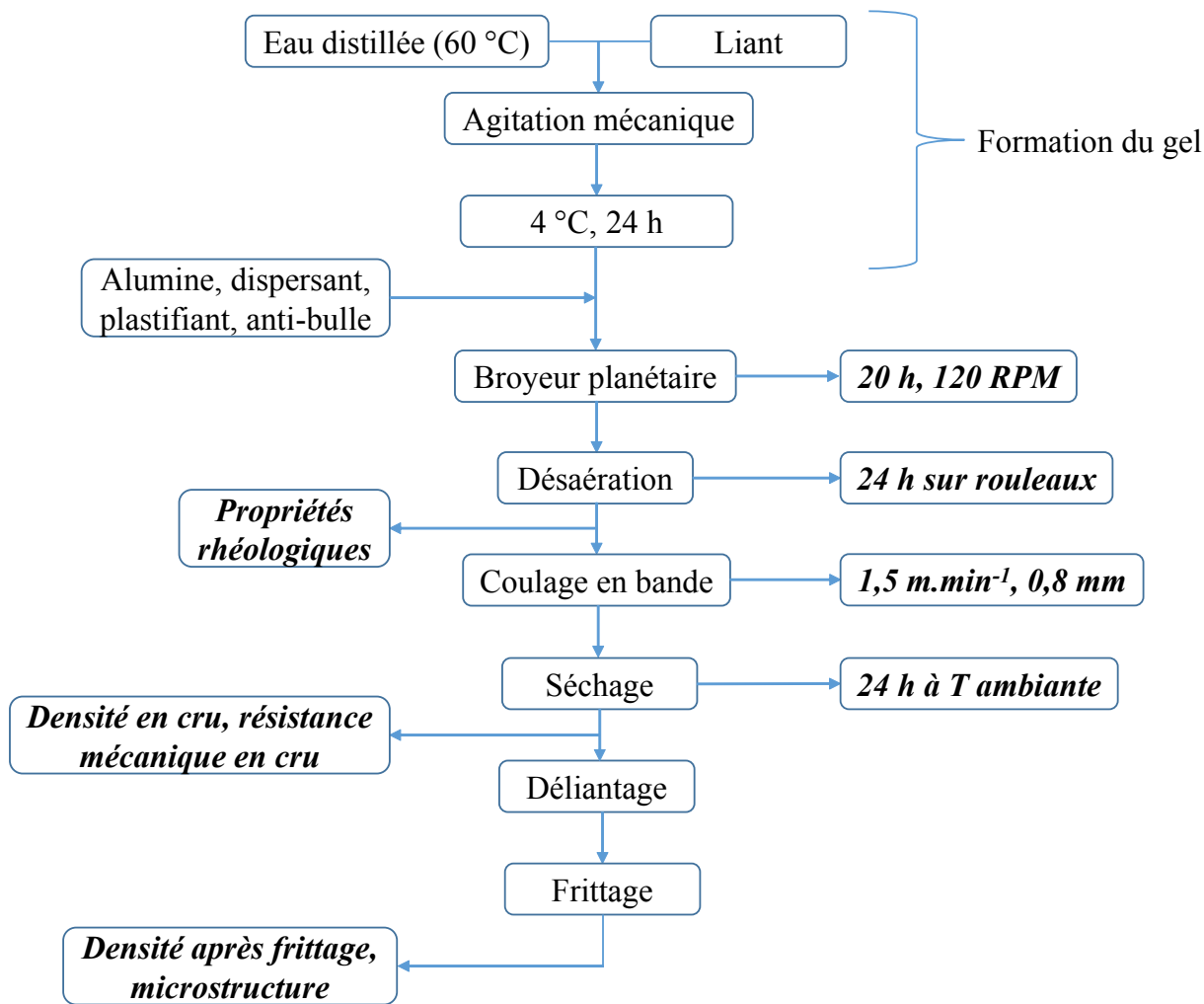


FIGURE 5.3 – Protocole de fabrication des bandes

1.3 Composition des suspensions

Trois suspensions ont été réalisées à base de pectine de citron, de cellulose microcristalline et de psyllium. Le lignosulfonate d'ammonium a été utilisé comme dispersant, le glycérol comme plastifiant et le Byk LP-C 22787 comme agent anti-bulle. Pour déterminer la composition optimale de chaque suspension, des essais préliminaires ont été réalisés afin de définir la concentration massique de polysaccharide à utiliser pour former le gel de manière à ce que les viscosités des suspensions soient comprises dans les valeurs cibles et que les bandes crues réalisées à l'aide de ces suspensions soient facilement manipulables et sans défauts. Le point commun entre toutes les suspensions testées est le pourcentage massique d'alumine qui est fixé à 40 %_{massique}.

La concentration massique de polysaccharides dans les gels contrôle à la fois les propriétés rhéologiques des suspensions et les propriétés mécaniques des bandes crues. Ainsi, par exemple avec la pectine de citron (figure 5.4), si cette concentration massique de pectine dans le gel est trop élevée ($> 25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), la viscosité finale de la suspension à partir du gel de pectine de citron est trop élevée pour le procédé de coulage en bande ($> 2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$). Si la concentration massique de pectine dans le gel est trop faible ($< 15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), la viscosité de la suspension est trop faible ($< 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$), et surtout la cohésion des bandes crues est insuffisante pour que celles-ci soient facilement manipulables. Ainsi, la concentration

massique optimale de pectine de citron est de $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le gel.

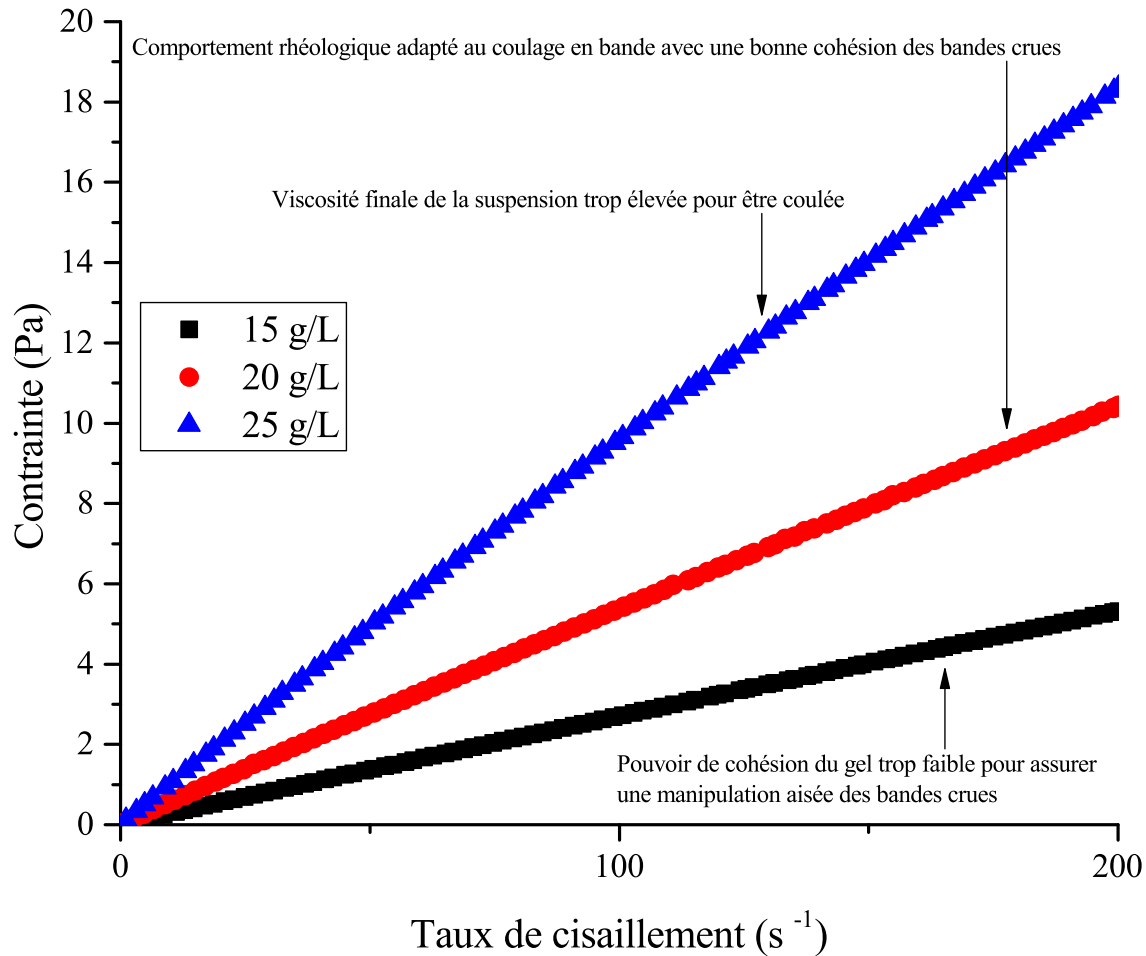


FIGURE 5.4 – Comportement rhéologique des gels de pectine de citron ayant respectivement des concentrations massiques de 15, 20 et $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

La même démarche a été effectuée pour les gels de cellulose microcristalline et de psyllium. Le tableau 5.1 présente les différents résultats obtenus.

Ainsi, pour la cellulose microcristalline, un gel à une concentration massique du polymère inférieure à $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ confère une faible viscosité à la suspension mais conduit à des bandes crues avec une cohésion insuffisante pour être facilement manipulables. En revanche, un gel avec une concentration massique supérieure à $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le gel conduit à une viscosité finale de la suspensions trop élevée pour être coulée. Ainsi, pour la cellulose microcristalline, la concentration massique optimale est de $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le gel.

Enfin, pour le psyllium, une concentration massique du polymère supérieure à $13 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le gel conduit à une viscosité finale de la suspensions trop élevée pour être coulée. En revanche, un gel avec une concentration massique inférieure à $11 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le gel confère une faible viscosité à la suspension mais conduit à des bandes crues avec une cohésion insuffisante pour être facilement manipulables. Ainsi, la concentration massique optimale de psyllium est de $12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le gel.

De plus, après quelques essais supplémentaires de coulage, il a été décidé de travailler avec un rapport massique $\frac{\text{Plastifiant}}{\text{Liant}}$ de 3 pour la pectine de citron et la cellulose microcristalline, et un rapport massique $\frac{\text{Plastifiant}}{\text{Liant}}$ de 6 pour le psyllium pour assurer une flexibilité

Polysaccharide	Concentration $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Contrainte de cisaillement (Pa) à $\approx 30 \text{ s}^{-1}$	Observation
Pectine	15	0,8	Pouvoir de cohésion du gel trop faible pour assurer une manipulation aisée des bandes crues
	20	1,7	Comportement rhéologique adapté au coulage en bande avec une bonne cohésion des bandes crues
	25	3,1	Viscosité finale de la suspension trop élevée pour être coulée
Cellulose microcristalline	25	6,5	Pouvoir de cohésion du gel trop faible pour assurer une manipulation aisée des bandes crues
	30	9,8	Comportement rhéologique adapté au coulage en bande avec une bonne cohésion des bandes crues
	35	13,1	Viscosité finale de la suspension trop élevée pour être coulée
Psyllium	11	10,3	Pouvoir de cohésion du gel trop faible pour assurer une manipulation aisée des bandes crues
	12	13,5	Comportement rhéologique adapté au coulage en bande avec une bonne cohésion des bandes crues
	13	18,5	Viscosité finale de la suspension trop élevée pour être coulée

TABLEAU 5.1 – Détermination de la concentration massique de polysaccharide adaptée au procédé de coulage en bande

suffisante des bandes. Le pourcentage massique d'agent anti-bulle dans chacune des suspensions est celui indiqué par le fournisseur, à savoir 0,1 %_m sur la composition totale. Le tableau 5.2 présente les compositions des suspensions à base de pectine de citron, de cellulose microcristalline et de psyllium.

Les compositions de ces suspensions entièrement élaborées à partir d'additifs biosourcés sont assez éloignées des compositions des suspensions à base de liants acryliques qui ont des taux d'alumine supérieurs à 40 %_{vol} [1, 2, 3] mais se rapprochent des compositions des suspensions à base d'hydroxypropylmethyl cellulose qui ont des taux d'alumine inférieurs à 20 %_{vol}.

Constituant	Suspension A		Suspension B		Suspension C	
	% _m	% _v	% _m	% _v	% _m	% _v
Alumine	40,0	14,6	40,0	14,6	40,0	14,6
Lignosulfonate d'ammonium	0,4	0,8	0,4	0,8	0,4	0,8
Pectine de citron	1,1	1,0	-	-	-	-
Cellulose microcristalline	-	-	1,6	1,8	-	-
Psyllium	-	-	-	-	0,7	0,7
Eau déionisée	55,1	79,6	53,1	77,1	54,8	79,1
Glycérol	3,3	3,8	4,8	5,6	4,0	4,6
Byk LP-C 22787	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2

TABLEAU 5.2 – Compositions massiques et volumiques des suspensions à base de pectine de citron, de cellulose microcristalline et de psyllium

Enfin, les compositions présentées dans ce chapitre sont très proches de celles utilisées au cours du chapitre précédent pour l'étude des interactions (pH et quantité d'alumine similaires), c'est pourquoi le protocole 1 est applicable à ces suspensions. Une fois les suspensions mélangées au broyeur planétaire et désaérées sur rouleaux pendant 24 heures, leurs comportements rhéologiques ont été déterminés.

1.4 Vérification du comportement rhéologique des suspensions

Les trois suspensions ont, dans un premier temps, été caractérisées par des mesures en écoulement afin de vérifier que leur comportement rhéologique est bien adapté au procédé de coulage en bande. La figure 5.5 présente les mesures de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour les trois suspensions ainsi que les modèles de Herschel et Buckley associés.

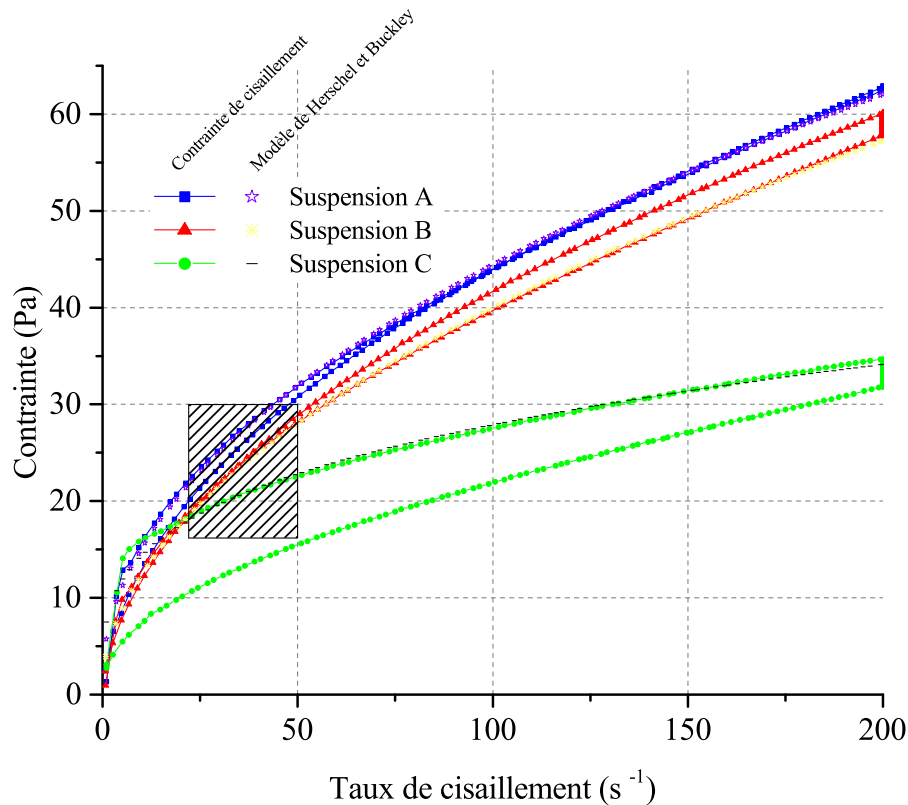


FIGURE 5.5 – Contrainte et viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les suspensions A, B et C

Les équations de Herschel et Buckley 5.1, 5.2 et 5.3 sont respectivement obtenues pour les suspensions A, B et C.

$$\tau_A = 1,3 + 4,4\dot{\gamma}^{0,5} \quad (5.1)$$

$$\tau_B = 0,7 + 3,5\dot{\gamma}^{0,5} \quad (5.2)$$

$$\tau_C = 0,5 + 7,0\dot{\gamma}^{0,3} \quad (5.3)$$

Les suspensions présentent un comportement rhéofluidifiant avec un indice d'écoulement $n < 1$. Ce comportement est généralement recherché pour le procédé de coulage en bande. Les suspensions A et B ne sont pas ou peu thixotropes alors que la suspension C présente un comportement thixotrope. Cette thixotropie est due à la thixotropie du gel de psyllium comme montré au cours du chapitre 2. Les contraintes de cisaillement des trois suspensions à un taux de cisaillement de 31 s^{-1} sont d'environ 20 Pa, ce qui correspond à des viscosités légèrement inférieures à $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. **Finalement, ces trois suspensions semblent avoir un comportement rhéologique adapté au procédé de coulage en bande.**

Des mesures en oscillations ont ensuite été effectuées. Ainsi, la figure 5.6 montre les modules de conservation G' et de perte G'' en fonction du taux de déformation pour la suspension B à base de cellulose microcristalline.

Les mêmes mesures ont été effectuées sur les suspensions A et C. Le tableau 5.3

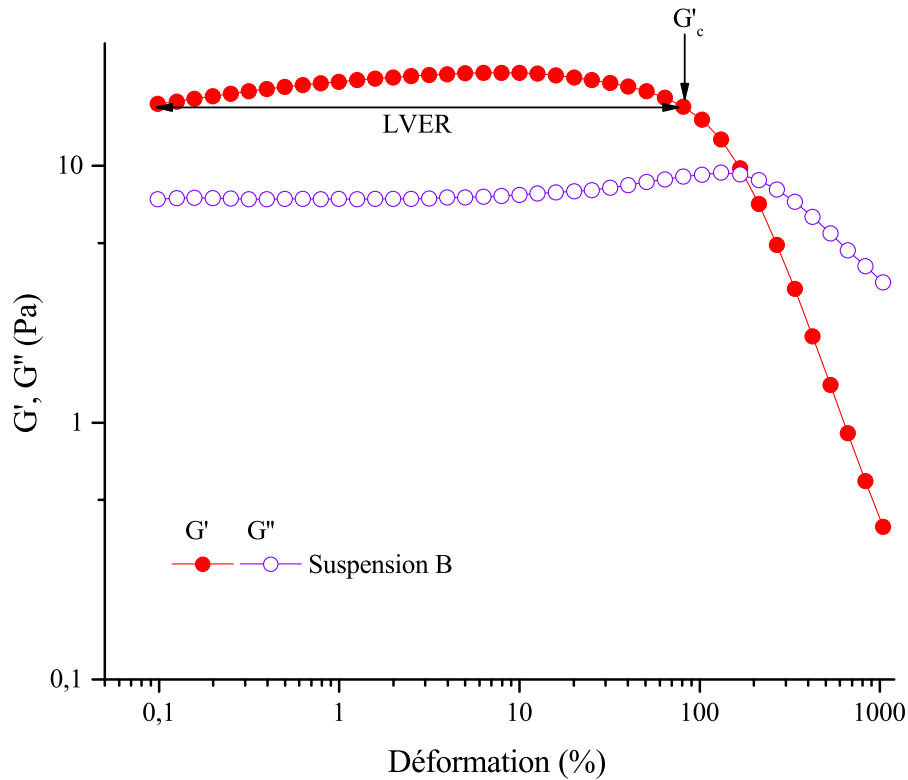


FIGURE 5.6 – Modules de conservation et de perte en fonction du taux de déformation pour la suspension B

donne les résultats des valeurs de G' et de G'' , et la valeur du module complexe G^* avant la déformation critique (donc dans le domaine linéaire de viscoélasticité, en anglais : linear viscoelastic region, LVER) ainsi que la valeur de cette déformation pour chacune des suspensions. Un autre paramètre rhéologique important à prendre en compte est le comportement des suspensions à de faibles déformations. En effet, après coulage, les suspensions doivent rester dans la forme désirée et ne doivent pas s'étaler sur le support. Il est alors possible d'étudier ce comportement en calculant la valeur de la contrainte seuil par la relation suivante :

$$\sigma_{seuil} = G^* \times \gamma_c \quad (5.4)$$

avec σ_{seuil} la contrainte seuil en Pa, G^* le module complexe en Pa et γ_c la déformation critique.

Suspension	G' (Pa)	G'' (Pa)	G^* (Pa)	Déformation critique (%)	σ_{seuil}
Suspension A	1,5	3,0	4,8	20	1,0
Suspension B	20,0	7,5	16,0	100	16,0
Suspension C	22,0	7,0	20,9	4	0,8

TABLEAU 5.3 – Résultats des mesures de rhéologie en oscillations sur les suspensions A, B et C

Pour les suspensions B et C, la valeur de G' est supérieure à celle de G'' , ce qui est caractéristique d'un comportement de type pseudo-solide avec une stabilité structurale intéressante aux faibles déformations. De plus, les valeurs des modules G' et G'' sont constantes dans la région linéaire viscoélastique (LVER) et diminuent après un taux de déformation critique atteint à 100 % de déformation pour la suspension B et 4 % de déformation pour la suspension C. La suspension A montre un comportement liquide avec une valeur de G'' supérieure à G' . Cependant, les valeurs de contrainte seuil sont suffisamment élevées ($> 0,5$ Pa) aux faibles déformation pour éviter tout étalement des suspensions après coulage.

Ainsi, la suspension A semble plus adaptée au coulage en bande car elle présente un comportement pseudo-liquide recherché pour ce procédé. Avec un comportement pseudo-solide, les suspensions B et C semblent plus adaptées à des pâtes d'extrusion. Bourret et al. [4] ont d'ailleurs développé des pâtes d'alumine pour le procédé de micro-extrusion à partir d'un gel de psyllium.

Finalement, la figure 5.7 montre l'aspect des suspensions obtenues après mélangeage et désaération.



FIGURE 5.7 – Cliché montrant l'aspect des suspensions obtenues

Après coulage et séchage, les bandes peuvent être traitées thermiquement. Le cycle de déliantage utilisé est alors celui qui a été déterminé au cours du chapitre 3.

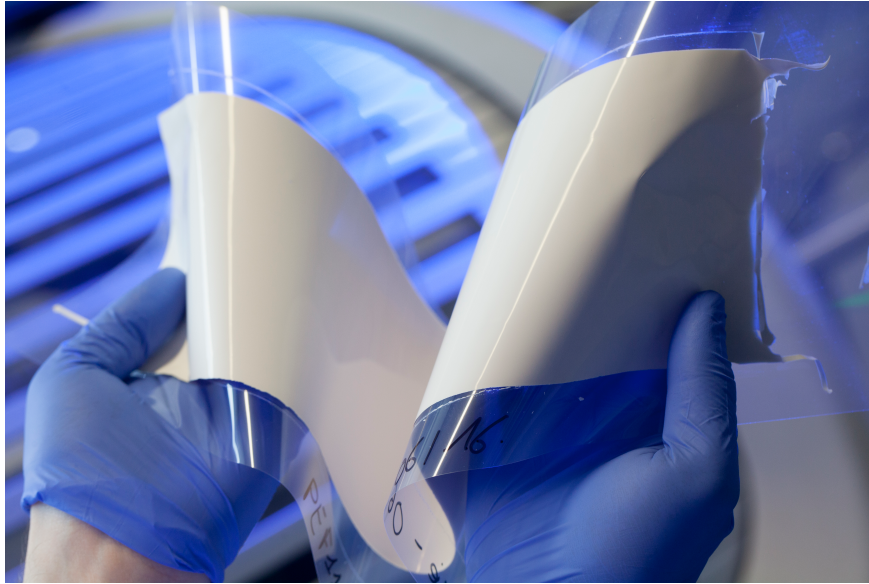
2 Impact du liant sur les propriétés d'usage des bandes crues et frittées

Des caractérisations ont été menées sur les bandes crues et frittées obtenues avec les trois suspensions. L'aspect général des bandes crues a été regardé, les densités en cru et après frittage des pastilles thermocompressées ont également été déterminées. Des images au microscope électronique à balayage des bandes crues et frittées ont été prises afin d'en étudier la microstructure. Finalement, des essais de traction mécanique sur les bandes crues ont été réalisés afin de déterminer quelle composition confère les meilleures propriétés mécaniques aux bandes.

2.1 Caractérisations structurales et microstructurales des bandes crues et frittées

Les caractéristiques structurales et microstructurales des bandes crues et frittées obtenues à partir des trois suspensions A, B et C ont été déterminées. Pour cela, des mesures de densité et des images MEB ont été effectuées.

Tout d'abord, comme montré sur les photographies de la figure 5.8, les bandes crues obtenues avec les trois suspensions élaborées à partir d'additifs bio-sourcés ne présentent pas de craquelures, ont peu de défauts de surface et possèdent une flexibilité intéressante. Les pastilles frittées à 1600 °C pendant une heure ne présentent également pas de craquelures et ont peu de défauts apparents à la surface de la bande.



(A) Suspension A



(B) Suspension B



(C) Suspension C

FIGURE 5.8 – Photographies de bandes crues réalisées à partir des suspensions A, B et C

Le tableau 5.4 regroupe les résultats des mesures de densités sur les pastilles crues et frittées (1600 °C pendant 1 heure) ainsi que les mesures de retrait obtenues à partir des suspensions A, B et C.

Suspension	Densité relative en cru (%)	Densité relative après frittage (%)	Retrait du diamètre (%)	Retrait épaisseur (%)
Suspension A (Pectine de citron)	$60 \pm 1,0$	$93 \pm 1,0$	17,1	15,5
Suspension B (Cellulose microcristalline)	$64 \pm 1,0$	$90 \pm 1,0$	16,9	15,4
Suspension C (Psyllium)	$63 \pm 1,0$	$94 \pm 1,0$	16,8	15,3

TABLEAU 5.4 – Retraits, densités en cru et après frittage des pastilles thermocompressées

La densité en cru (60 %) des bandes obtenues à partir de la suspension avec la pectine de citron comme liant est légèrement plus faible que celles obtenues à partir des suspensions avec la cellulose microcristalline et le psyllium comme liants (63 - 64 %). Les valeurs de densités relatives après frittage sont d'environ 90 - 95 % pour les trois suspensions. Ces valeurs sont semblables à celles obtenues par Kiennemann [5] qui a utilisé la même alumine mais qui a utilisé des additifs issus de la pétrochimie et sont proches des valeurs optimales, mais restent légèrement inférieures aux valeurs traditionnelles de la littérature (> 95 % après frittage) [3, 1, 2]. Les valeurs de retrait sont de l'ordre de 17 % pour le diamètre des pastilles et de l'ordre de 15 % pour son épaisseur. Ces valeurs de retrait sont typiques de la littérature où des retraits de l'ordre de 15 à 20 % sont mesurés. De plus, cette anisotropie du retrait entre l'épaisseur et le plan de coulage est lié à une texturation du matériau lors du coulage sous l'action des contraintes de cisaillement. Cette texturation du matériau peut être exacerbée si des particules de forme fortement anisotrope sont utilisées.

Des images au microscope électronique à balayage environnemental ont alors été réalisées sur les bandes crues et frittées. Les images 5.9a et 5.9b des bandes crues et frittées obtenues avec la suspension A montrent un exemple.

Des petites particules d'alumine de tailles moyennes comprises entre 0,2 et 0,5 µm, cohésives entre-elles, sont observées pour la bande crue alors que la taille moyenne des grains (5 - 10 µm est plus importante dans la bande frittée indiquant une croissance granulaire importante au cours du frittage.

2.2 Caractérisations mécaniques des bandes crues

Enfin, des éprouvettes de traction mécanique ont été découpées au laser dans les bandes crues obtenues avec les trois suspensions. Ces éprouvettes ont été découpées perpendiculairement et parallèlement au sens de coulage. La contrainte en fonction de l'allongement a été mesurée pour chacune des éprouvettes comme montré sur la figure 5.10.

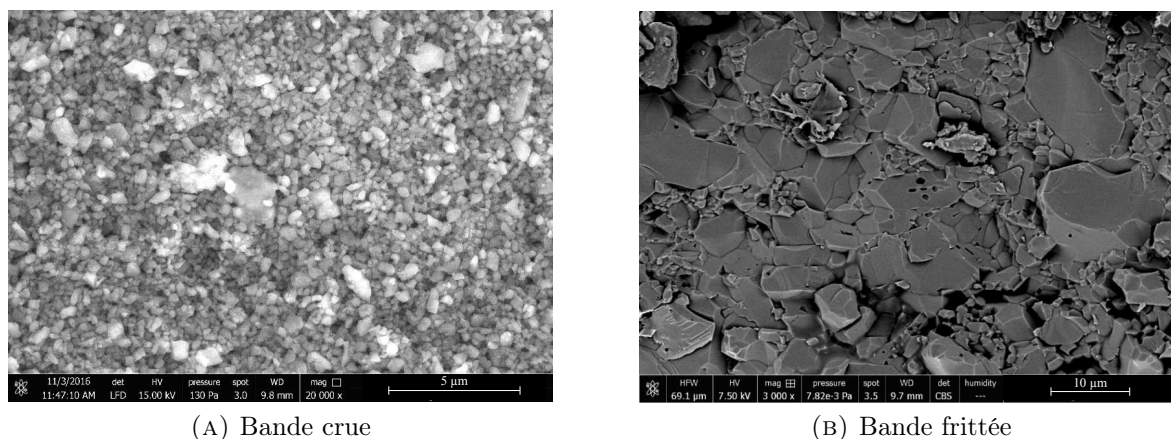


FIGURE 5.9 – Microstructure de bandes crue et frittée obtenues avec la suspension A à base de pectine de citron

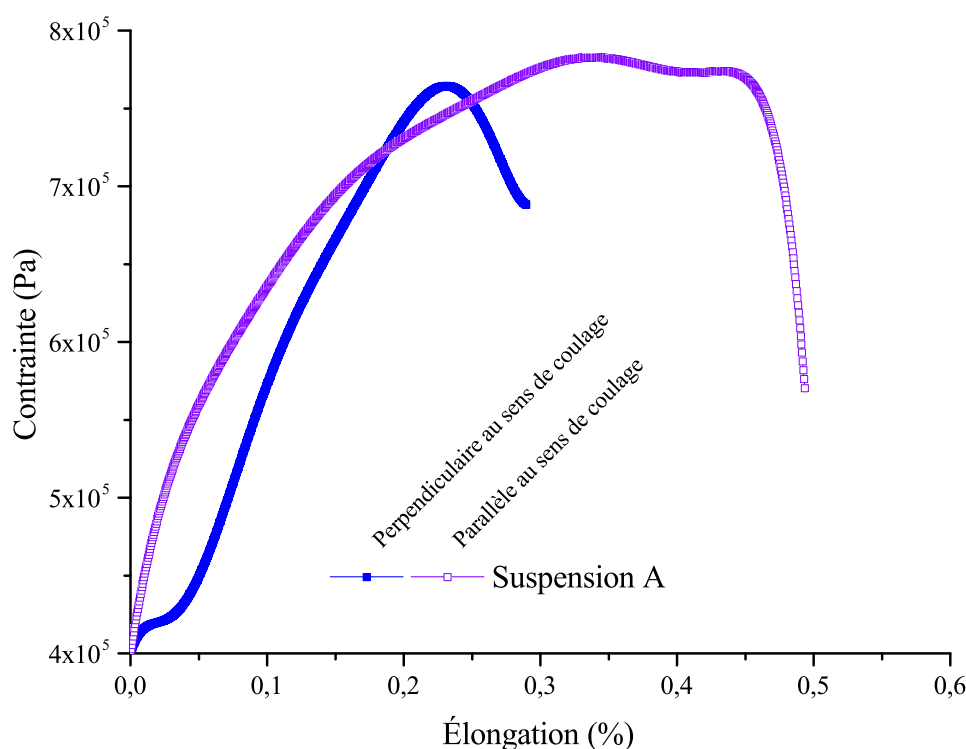


FIGURE 5.10 – Éssais de traction réalisés sur une bande crue formée à partir de la suspension A

La contrainte maximale et l'allongement à la rupture ont ainsi pu être déterminés pour chaque composition parallèlement et perpendiculairement au sens de coulage. Le tableau 5.5 regroupe les résultats.

Les contraintes maximales les plus élevées sont obtenues avec la suspension A à base de pectine de citron avec des valeurs comprises entre 0,7 et 0,8 MPa. La suspension B présente des valeurs de contrainte maximale d'environ 0,6 MPa, légèrement inférieures à celles de la suspension A certainement dues à la plus faible masse molaire de la cellulose microcristalline que celle de la pectine de citron. Enfin, les valeurs de contrainte maximale obtenues avec la suspension C, comprises entre 0,09 et 0,15 MPa, sont bien inférieures à celles obtenues avec les suspensions A et B. Cela peut s'expliquer par le fait que la quantité massique de psyllium dans la suspension C, limitée par sa masse molaire élevée,

	<i>Parallèle au sens de coulage</i>			<i>Perpendiculaire au sens de coulage</i>	
	Densité en cru ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Contrainte maximale (MPa)	Élongation à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	Élongation à la rupture (%)
Suspension A	2,2	$0,78 \pm 0,06$	0,44	$0,74 \pm 0,06$	0,32
Suspension B	2,3	$0,63 \pm 0,05$	0,40	$0,61 \pm 0,05$	0,27
Suspension C	2,4	$0,15 \pm 0,04$	0,34	$0,09 \pm 0,04$	0,30

TABLEAU 5.5 – Résultats des essais de traction

est plus faible que la quantité massique de pectine de citron et de cellulose microcristalline respectivement dans les suspensions A et B, ce qui confère des propriétés mécaniques moins intéressantes aux bandes crues obtenues avec la suspension C.

De plus, pour chaque suspension, les éprouvettes découpées perpendiculairement au sens de coulage ne présentent pas de domaine plastique mais présentent plutôt une rupture brutale avec des élongations d'environ 0,3 %. En revanche, les éprouvettes découpées parallèlement au sens de coulage présentent un domaine plastique plus ou moins important avec des élongations légèrement plus importantes d'environ 0,4 %. Ces éprouvettes présentent également des valeurs de contraintes maximales supérieures aux valeurs obtenues avec les éprouvettes découpées perpendiculairement au sens de coulage. Par exemple, les polymères bio-sourcés peuvent être orientés de façon préférentielle par le cisaillement imposé par les couteaux du sabot de coulage lors de cette étape. Ce phénomène a déjà été mis en avant par Doreau et al. [6]. Ces caractéristiques anisotropiques peuvent être également liées à une orientation des particules d'alumine dans le sens du coulage sous l'action des forces de cisaillement. Cette orientation des particules lors du coulage peut alors conduire à une texturation de l'édifice granulaire après séchage.

Pour conclure, les valeurs de contraintes maximales, notamment pour les bandes obtenues avec les suspensions A et B, ne sont pas très éloignées de celles trouvées dans la littérature [6, 7] qui sont de l'ordre de quelques MPa pour des bandes obtenues à partir de suspensions aqueuses et non-aqueuses, et des additifs issus de la pétrochimie.

Finalement, la suspension A à base de pectine de citron semble donner le meilleur compromis entre les propriétés mécaniques des bandes crues et la densité relative après frittage avec 93 %.

Conclusion

Trois suspensions aqueuses d'alumine composées entièrement d'additifs bio-sourcés, respectivement à base de pectine de citron, de cellulose microcristalline et de psyllium ont été formulées à l'aide du protocole 1 développé au cours du chapitre précédent. La composition optimale des suspensions a été déterminée et celles-ci ont été caractérisées par des mesures de rhéologie en écoulement et en oscillation. Chaque suspension présente alors un comportement rhéofluidifiant adapté au procédé de coulage en bande avec une contrainte seuil suffisante pour maintenir la mise en forme de la suspension après coulage.

Les bandes obtenues avec les trois suspensions ont été séchées à température ambiante pendant une journée. Elles sont aisément manipulables et présentent une flexibilité intéressante. Les propriétés mécaniques, structurales et microstructurales des bandes crues et frittées ont ensuite été déterminées. Il a ainsi été mis en évidence que les bandes en cru présentaient des propriétés légèrement anisotropiques dans la direction de coulage, liées à la texturation de l'édifice granulaire. Cette texturation de la bande s'opère probablement pendant l'opération de coulage sous l'action des forces de cisaillement. Il a aussi été montré que les meilleures propriétés mécaniques des bandes crues sont obtenues à partir de la suspension à base de pectine de citron. Les densités relatives des bandes frittées sont d'environ 90 % et très légèrement inférieures aux données de la littérature. **Le meilleur compromis entre les propriétés mécaniques des bandes crues et les densités relatives après frittage est obtenu avec les bandes issues de la suspension à base de pectine de citron.**

Finalement, l'objectif initial de ces travaux de thèse, qui était de développer des suspensions aqueuses d'alumine composées entièrement de composés organiques bio-sourcés menant à des bandes crues aisément manipulables et des bandes frittées denses est atteint.

Bibliographie

- [1] A. Kristoffersson, E. Roncari, and C. Galassi. Comparison of different binders for water-based tape casting of alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(14) :2123–2131, 1999. doi:[10.1016/S0955-2219\(98\)00165-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00165-4).
- [2] T. Chartier and A. Bruneau. Aqueous tape casting of alumina substrates. *Journal of the European Ceramic Society*, 12(4) :243–247, 1993. ISSN 09552219. doi:[10.1016/0955-2219\(93\)90098-C](https://doi.org/10.1016/0955-2219(93)90098-C).
- [3] F. Doreau, G. Tari, C. Pagnoux, T. Chartier, and J. M. Ferreira. Processing of aqueous tape-casting of alumina with acrylic emulsion binders. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(4) :311–321, 1998. doi:[10.1016/S0955-2219\(97\)00144-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00144-1).
- [4] J. Bourret, I. El Younsi, M. Bienia, A. Smith, P. M. Geffroy, J. Marie, Y. Ono, T. Chartier, and V. Pateloup. Micro extrusion of innovative alumina pastes based on aqueous solvent and eco-friendly binder. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(7) : 2802–2807, 2018. doi:[10.1016/j.jeurceramsoc.2018.02.018](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.02.018).
- [5] J. Kiennemann. *Comportement dans l'eau d'alumines issues du procédé Bayer : Application au coulage en bande en milieu aqueux*. PhD thesis, Limoges, 2004.
- [6] F Doreau, G Tari, M Guedes, T Chartier, C Pagnoux, and J.M.F Ferreira. Mechanical and lamination properties of alumina green tapes obtained by aqueous tape-casting. *Journal of the European Ceramic Society*, 19 :2867–2873, 1999. ISSN 09552219. doi:[10.1016/S0955-2219\(99\)00052-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00052-7).
- [7] M. Descamps, G. Ringuet, D. Leger, and B. Thierry. Tape-casting : Relationship between organic constituents and the physical and mechanical properties of tapes. *Journal of the European Ceramic Society*, 15(4) :357–362, 1995. ISSN 09552219. doi:[10.1016/0955-2219\(95\)90360-U](https://doi.org/10.1016/0955-2219(95)90360-U).

Conclusions générales

Les défis de cette thèse étaient :

- de formuler des suspensions aqueuses d'alumine à partir d'additifs bio-sourcés ayant un comportement rhéologique adapté au procédé de coulage en bande ;
- d'obtenir des bandes crues et frittées présentant des caractéristiques similaires aux bandes obtenues à partir des suspensions traditionnelles de coulage en bande.

Pour répondre à cet objectif, la première étape de ces travaux de thèse a été d'identifier des molécules issues de ressources renouvelables susceptibles de remplacer les additifs (liant, dispersant et plastifiant) issus de la pétrochimie usuellement utilisés dans ces suspensions. Ainsi, pour les liants, des molécules légèrement gélifiantes capables de former un réseau polymérique tridimensionnel ont été sélectionnées afin de maintenir la cohésion du compact granulaire après séchage. En ce sens, la pectine de citron, la cellulose microcristalline et le psyllium ont été sélectionnés. Parmi ces trois polysaccharides, le psyllium présente l'avantage d'être extrait mécaniquement sans intermédiaire chimique. De plus, le lignosulfonate d'ammonium extrait du pin maritime des Landes a été sélectionné en tant que dispersant car son pouvoir de dispersion a déjà été mis en évidence dans la littérature. Les performances de ce dispersant ont été comparées à celles du Darvan C-N, qui est l'un des meilleurs dispersants de poudre d'alumine en milieu aqueux. Enfin, le glycérol, résidu de la production de biodiesel et de savon, déjà très utilisé dans les suspensions de coulage, a été employé en tant que plastifiant. Un agent anti bulle bio-sourcé de la société Byk, le LP-C 22787, a également été utilisé.

La deuxième étape de ce travail de thèse a été de caractériser les additifs bio-sourcés sélectionnés. Ainsi, les masses molaires du lignosulfonate d'ammonium et du Darvan C-N ont tout d'abord été mesurées. Puis, les masses molaires des polysaccharides utilisés comme liant ont été déterminées. Des masses molaires en poids M_w très diverses sont obtenues : environ $1\,000\,000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le psyllium, $165\,000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour la pectine et $56\,000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour la cellulose microcristalline. Ainsi, à masse équivalente de poly-

saccharide, il y aura plus de molécules de cellulose microcristalline que de molécules de pectine de citron et beaucoup moins de molécules de psyllium.

Puis le comportement en température de ces additifs a été déterminé par des analyses thermodifférentielles et thermogravimétriques. Ces analyses ont montré que la pyrolyse de la pectine de citron, du psyllium et du lignosulfonate est terminée à 600 °C et se termine à 800 °C pour la cellulose microcristalline. Ainsi, le cycle de déliantage optimal utilisé pour la fabrication des bandes frittées a pu être déterminé en fonction du liant utilisé afin de minimiser les contraintes mécaniques au cours de cette étape et d'en réduire le coût énergétique.

L'impact du lignosulfonate d'ammonium sur la stabilité de la suspension a ensuite été étudié. Tout d'abord, des tests de sédimentation ont montré que le lignosulfonate d'ammonium, qui est un dispersant bio-sourcé, montre une efficacité de dispersion quasiment équivalente à celle de dispersants commerciaux couramment utilisés. Puis, des mesures de potentiel zêta ont mis en évidence que **le lignosulfonate d'ammonium est une alternative efficace aux dispersants commerciaux courants**. De plus, des mesures de viscosité ont montré que le taux optimal de lignosulfonate d'ammonium à utiliser au sein des suspensions est de 1 %_{massique} de dispersant par rapport à la quantité d'alumine et qu'à partir de ce taux, la contribution stérique du lignosulfonate est supérieure à celle du Darvan C-N.

Par la suite, le pouvoir liant de **la pectine de citron, de la cellulose microcristalline et du psyllium** a été évalué. Tout d'abord, les propriétés rhéologiques des gels formés à partir de ces polysaccharides ont été étudiées. Le psyllium, dont le gel est rhéofluidifiant et légèrement thixotrope, présente un fort pouvoir gélifiant dû à sa forte masse molaire. La pectine de citron et la cellulose microcristalline qui présentent des pouvoirs gélifiants quasiment similaires et moins importants que celui du psyllium, semblent être plus adaptés au procédé de coulage en bande. De plus, à l'aide d'une microbalance à cristal de quartz, il a été montré que ces trois polysaccharides présentent des affinités avec l'alumine et sont donc **capables de jouer le rôle de liant au sein des suspensions céramiques**. Finalement, le fait que ces polysaccharides soient introduits sous forme de gel (qui constitue à la fois le liant et le solvant de la suspension) et qu'ils peuvent développer des interactions (plus ou moins fortes) avec l'alumine, nous a poussé à élaborer un protocole de formulation adapté à ces additifs bio-sourcés.

Différents protocoles de formulation ont alors été testés afin d'évaluer l'impact de l'ordre d'introduction des additifs sur les propriétés physico-chimiques des suspensions. Ainsi, des suspensions ont été réalisées avec chaque liant et un dispersant (lignosulfonate d'ammonium ou Darvan C-N) et selon trois protocoles (protocole 1 avec mélange simultané des additifs et de la poudre, protocole 2 sans dispersant et protocole 3 avec pré-dispersion de l'alumine), et ont été caractérisées par des mesures de potentiel zêta, de rhéologie, de conductivité ionique et de pH. Il ressort de cette étude que **la pectine de citron développe de fortes interactions avec la surface des particules d'alumine**

dues à la présence d'acides carboxyliques sur sa structure. Ainsi, des mesures d'isothermes d'adsorption ont mis en évidence l'existence d'une **adsorption compétitive de la pectine de citron et du dispersant à la surface des particules d'alumine avec le protocole 1**. Cette adsorption compétitive n'a pas lieu lorsque l'alumine est pré-dispersée car tous les sites actifs à la surface des particules d'alumine sont occupés par le dispersant. Cette configuration mène à des propriétés rhéologiques inadaptées au procédé de coulage en bande. C'est pourquoi le protocole 1 est choisi pour la formulation des suspensions à partir de la pectine de citron.

En revanche, les fonctions chimiques présentes sur la structure du psyllium et de la cellulose microcristalline ne leur permettent pas de développer de fortes interactions avec la surface des particules d'alumine. Il n'y a donc pas d'adsorption compétitive entre ces molécules et le dispersant à la surface des particules d'alumine. Quel que soit le protocole, seul le dispersant interagit avec la surface des particules d'alumine. L'ordre d'introduction des additifs a donc peu d'influence sur les propriétés physico-chimiques des suspensions formulées à partir de la cellulose microcristalline et du psyllium. Cependant, pour un gain de temps, d'énergie et d'eau, le protocole 1 est également sélectionné pour formuler les suspensions à base de psyllium et de cellulose microcristalline.

Finalement, à l'aide de ce nouveau protocole, des suspensions ont été réalisées à partir de la pectine de citron, de la cellulose microcristalline et du psyllium. La composition de ces suspensions a été optimisée de façon à ce que leurs propriétés rhéologiques soient adaptées au procédé de coulage en bande. La suspension à base de pectine de citron semble être, rhéologiquement, la plus adaptée à ce procédé. Cependant, les trois suspensions mènent à des bandes crues facilement manipulables avec peu de défauts de surface et mènent également à des bandes frittées avec peu de défauts de surface. Les meilleures densités des bandes après frittage d'une heure à 1600 °C sont obtenues avec les suspensions formulées à partir de la pectine de citron et le psyllium (93 - 94 % de densité relative). Ces valeurs sont équivalentes aux valeurs de la littérature obtenues avec l'alumine utilisée au cours de cette thèse. De plus, des essais de traction mécanique sur les bandes crues ont permis de montrer que de meilleures contraintes maximales à la rupture sont obtenues avec les bandes réalisées avec la suspension à base de pectine de citron.

Finalement, l'objectif de cette thèse, qui était de développer des suspensions aqueuses d'alumine composées d'additifs bio-sourcés et adaptées au procédé de coulage en bande est atteint. Par ailleurs, il est important de noter les points suivants :

- **un nouveau protocole d'élaboration de suspensions à partir de substances bio-sourcées a été mis en œuvre ;**
- **en associant deux domaines d'expertise (celui des bio-molécules et celui des céramiques techniques), une approche originale dans le domaine des procédés a été développée.**

Perspectives

La réalisation de ce travail, bien qu'aboutissant à l'objectif, suscite de nouvelles perspectives scientifiques et des points à approfondir en vue de mieux comprendre l'interaction entre les additifs bio-sourcés et les particules céramiques.

Tout d'abord, tous les liants bio-sourcés potentiellement adaptés au procédé de coulage en bande n'ont pas été testés. Ainsi, avec un liant très soluble dans l'eau et qui gélifie peu, il serait possible d'augmenter le taux d'alumine dans la suspension et donc potentiellement la densité après frittage, tout en gardant un comportement rhéologique adapté au coulage. Il serait également avantageux d'approfondir l'étude des interactions entre les particules céramiques et les polymères bio-sourcés afin d'avoir une meilleure compréhension des systèmes et des différences de densités observées. Pour ces deux premiers points, il serait bénéfique de maintenir les échanges débutés au cours de cette thèse avec des laboratoires spécialisés dans les substances naturelles, tels que le *Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles* (LCSN) de Limoges et le laboratoire *Polymères, Biopolymères et Surface* (PBS) de Rouen.

De plus, l'approfondissement des caractérisations des propriétés (électroniques notamment) des bandes frittées pourrait être profitable afin de vérifier si celles-ci correspondent aux normes industrielles.

Finalement, il serait aussi intéressant de transposer cette approche à d'autres procédés de l'industrie des céramiques techniques. Par exemple, le gel de psyllium qui présente une viscosité élevée à un faible taux de polymère semble adapté aux procédés d'extrusion et de micro-extrusion. C'est d'ailleurs ce qui a été commencé à l'IRCER avec la réalisation de pâtes céramiques à partir de psyllium adapté au procédé de micro-extrusion.

Thermodynamique du frittage [1]

Le frittage correspond à la consolidation, sous l'effet de la température et/ou de la pression, d'une poudre agglomérée ou d'un matériau granulaire non-cohésif. Les particules de la poudre de départ se « soudent » entre-elles et forment un solide mécaniquement cohésif, généralement un polycristal.

De manière générale, la surface d'un solide a un surplus d'énergie (énergie par unité d'aire γ_{SV} avec S pour « solide » et V pour « vapeur ») dû au fait que les atomes ne sont pas dans un environnement cherchant à minimiser leur enthalpie libre. Dans un polycristal, les grains sont séparés par des joints de grains dont le surplus d'énergie γ (noté γ_{SS} ou γ_{JG} , avec SS pour « solide-solide » et JG pour « joint de grains ») est dû au désordre structural du joint. En général, $\gamma_{SS} < \gamma_{SV}$, ainsi une poudre diminue son énergie lorsqu'elle est frittée pour former un polycristal : le moteur thermodynamique du frittage est la réduction des énergies interfaciales du système.

L'énergie mécanique du frittage est la réduction de l'enthalpie libre G du système :

$$\Delta G_T = \Delta G_{VOL} + \Delta G_{JG} + \Delta G_S \quad (\text{A.1})$$

avec ΔG_T la variation totale de G et VOL , JG et S correspondant respectivement aux termes de volume, joint de grains et surface.

L'énergie interfaciale s'écrit sous la forme $G = \gamma A$, avec γ l'énergie d'interface et A la surface spécifique correspondante. La diminution d'énergie peut donc être obtenue de trois façons différentes :

1. en réduisant la valeur de γ ;
2. en réduisant l'aire d'interface A ;
3. en combinant ces deux effets.

Le remplacement des interfaces solide-vapeur par des joints de grains diminue γ car γ_{SS} est inférieur à γ_{SV} . La diminution de A est obtenue par le grossissement des grains : par exemple la coalescence de n petites sphères de surface s et de volume v conduit à une grande sphère de volume $V = nv$ mais de surface $S < ns$. Finalement le terme frittage inclut quatre phénomènes qui ont lieu en même temps et qui sont souvent en compétition entre-eux :

- la consolidation : soudage des particules les unes par rapport aux autres ;
- la densification : réduction de la porosité, induisant une contraction de l'ensemble de la pièce (appelé retrait) ;
- les réactions physico-chimiques : dans la poudre, puis dans le matériau en cours de consolidation.

Transport de matière [1]

Le frittage est possible seulement si les atomes peuvent diffuser pour former des cous de frittage (voir Figure A.1 qui vont souder les particules entre-elles. Le transport de matière peut se faire dans la phase vapeur, dans un liquide, par diffusion dans un cristal ou via l'écoulement visqueux d'un verre. La plupart des mécanismes sont activés thermiquement car l'action de la température est nécessaire pour dépasser la barrière de potentiel entre l'état initial de plus haute énergie (poudre compacte) et l'état final de plus basse énergie (matériau consolidé). La diffusion atomique dans les céramiques n'est suffisamment rapide qu'à partir de températures supérieures à $0,6 - 0,8T_F$ avec T_F le point de fusion (en K du matériau à fritter. Par exemple, pour l'alumine qui est la céramique étudiée dans cette thèse et qui a une température de fusion d'environ 2320 K, la température de frittage choisie est généralement d'environ 1850 K soit 1600 °C.

Aspects expérimentaux du frittage [1]

Les paramètres qui sont accessibles pour contrôler le frittage et la microstructure finale sont la composition du système de départ et les conditions de frittage :

- la composition du système avec :
 1. la composition chimique des poudres de départ,
 2. la taille et la forme des particules,
 3. le taux de compacité de la poudre mise en forme ;
- les conditions de frittage avec :
 1. la température du traitement thermique,
 2. la durée du traitement thermique,
 3. l'atmosphère du traitement thermique,
 4. et selon les cas, la pression pendant le traitement thermique (pour le frittage sous pression).

Un point à prendre également en compte est le retrait au cours du frittage (Figure A.1). La poudre de départ mise en forme par coulage a un volume poreux (P). Cependant, pour la plupart des applications, une céramique dense est requise ($P = 0\%$). La densification est alors souvent accompagnée d'une contraction globale de la pièce caractérisée par un retrait linéaire (dl/l_0) qui peut dépasser 10%. Le contrôle du retrait est donc d'importance vitale pour les industriels : d'un côté, le retrait ne doit pas déformer la pièce et d'un autre côté, les dimensions finales doivent être les plus proches possibles de celles désirées. En effet, un retrait trop important conduira à une pièce trop petite, ce qui ne pourra pas être corrigé, et un retrait insuffisant conduira à une pièce trop grande, une rectification engendrant des coûts supplémentaires sera alors nécessaire pour atteindre les dimensions souhaitées. Des mesures de dilatométrie peuvent être réalisées afin d'avoir une idée du taux de retrait de la poudre.

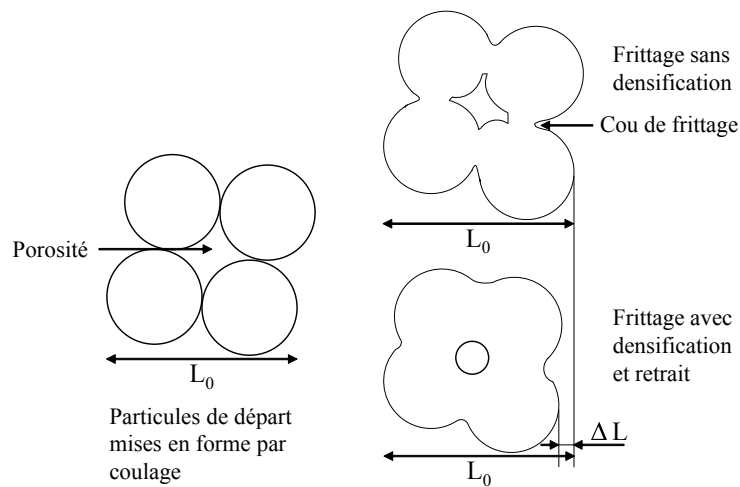


FIGURE A.1 – Exemples de frittages de quatre particules.

Bibliographie

- [1] P. Boch and A. Leriche. Sintering and microstructure of ceramics. In *Ceramic Materials Processes, Properties and Applications*, chapter 3, pages 55–95. Hermes Science Publications, 2001. ISBN 9781905209231.

Résumé

L'objectif de ce travail est de réaliser des suspensions aqueuses d'alumine, écoresponsables, dont le comportement rhéologique est adapté à la mise en forme par coulage en bande. En effet, les suspensions utilisées dans le procédé de coulage en bande sont classiquement composées d'une poudre céramique, d'un solvant, d'un dispersant, d'un liant et d'un plastifiant. Ces additifs sont généralement des polymères issus de la pétrochimie susceptibles de présenter des risques pour la santé de l'opérateur et/ou pour l'environnement (en particulier avec les solvants organiques). Ces travaux visent donc de substituer tous les additifs venant de la pétrochimie par des additifs écoresponsables, ne présentant aucun risque pour la santé de l'opérateur et pour l'environnement.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse ont alors permis d'identifier des polymères naturels extraits de plantes comme des candidats prometteurs pour le remplacement des additifs organiques classiques. Puis, l'étude des interactions entre ces bio-polymères et l'alumine a mené au développement d'un protocole spécifique adapté à la formulation de suspensions d'alumine à base de ces bio-molécules. Ainsi, à l'aide de ce protocole, des suspensions aqueuses ont été réalisées avec ces additifs écoresponsables qui ont abouti à la réalisation de bandes crues facilement manipulables et ne présentant ni craquelures, ni bulles. Enfin, les densités après frittage obtenues sont proches des valeurs rencontrées dans la littérature.

Mots clés : COULAGE EN BANDE. ALUMINE. CHIMIE VERTE. FORMULATION. SUSPENSION AQUEUSE.

Abstract

The aim of this work is focused on the elaboration of new alumina suspensions with biopolymer additives and rheological properties adapted to the tape casting process. The suspensions used in the tape casting process are basically composed of a ceramic powder, a solvent, a dispersant, a binder and a plasticizer. These additives are usually polymers coming from the petrochemical sector which show risks for the operator health or the environment (in particular with organic solvents).

Thus, natural polymers extracted from plants were identified as promising candidates in order to substitute the classical organic additives. Then, the study of the interactions between different organic additives with alumina led to a specific protocol for the formulation of aqueous alumina suspensions with these bio-polymers. Then, mechanical properties of the green and sintered tapes were evaluated in relation with the nature of bio-polymer additives. The obtained densities are close to the values reported in the literature.

Keywords : TAPE CASTING. ALUMINA. GREEN CHEMISTRY. FORMULATION. AQUEOUS SUSPENSION.

